BIBLIOTECA SCIENTIFICA INTERNAZIONALE

VOL. XVIII.°

LA

TEORIA ATOMICA

PER

AD. WURTZ

MEMBRO DELL'ISTITUTO, DECANO ONORARIO DELLA FACOLTÀ DI MEDICINA,
PROFESSORE ALLA FACOLTÀ DI SCIENZE DI PARIGI.

MILANO
FRATELLI DUMOLARD
1879.

INDICE DELLE MATERIE

LIBRO PRIMO.

GLI ATOMI.

Capitolo Primo.

Capitolo II.

Capitolo III.

LIBRO SECONDO.

ATOMICITÀ.

CAPITOLO PRIMO.

CAPITOLO II.

CAPITOLO III.

CAPITOLO IV.

LIBRO PRIMO.

GLI ATOMI

CAPITOLO PRIMO.

INTRODUZIONE STORICA — RICHTER — DALTON.

L'ipotesi degli atomi, enunciata dai filosofi greci, rinnovata nei tempi moderni da illustri pensatori, ricevette una forma precisa in principio di questo secolo. Giovanni Dalton pel primo l'applicò alla interpretazione delle leggi che presiedono alle combinazioni chimiche e che erano state riconosciute da Richter e da lui stesso. Avvalorata da grandi scoperte, quelle di Gay-Lussac, di Mitscherlich, di Dulong e Petit, l'ipotesi ha preso un corpo, collegando tra loro fatti numerosi e diversi, d'ordine chimico e d'ordine fisico: essa costituisce il fondamento delle idee moderne sulla costituzione della materia.

Come tutte le idee giuste, essa crebbe col tempo, e nulla fin qui potè arrestare il suo slancio; fu un istrumento di progresso, anche tra le mani de' suoi detrattori. Quest'ul-

della filosofia naturale. Essa comprende i due fatti seguenti. Primieramente, i rapporti ponderali secondo i quali i corpi si combinano sono fissi, per ciascuna combinazione; in secondo luogo, i numeri che esprimono questi rapporti, sono proporzionali tra loro per le combinazioni più differenti. Importa di stabilire il preciso significato di queste proposizioni.

Due corpi semplici si uniscono fra loro per formare una data combinazione. Fino a che quest'ultima esiste, e qualunque siano le quantità che abbiano reagito, il rapporto ponderale tra i suoi due elementi resterà assolutamente costante, e le più piccole particelle, come l'intiera massa, conterranno di questi elementi dei pesi rigorosamente proporzionali, e nessuna circostanza fisica di pressione, di temperatura, non è capace di modificare questi rapporti in peso. Ciò è vero per ogni sorta di combinazioni, le più semplici come le più complesse. Questa fissità dei rapporti secondo i quali i corpi si combinano, è stata riconosciuta ed ammessa come una verità, è più di un secolo, da alcuni chimici eminenti, da tutti, partendo dal 1806. Bergman ne aveva il sentimento, se non la ragionata convinzione: infatti, le numerose analisi quantitative che gli dobbiamo, sarebbero state senza scopo e senza utilità, s'egli avesse potuto supporre che le combinazioni analizzate si formassero in qualsiasi proporzioni. Lavoisier enunciò nel modo più formale il fatto della costanza dei rapporti secondo i quali i corpi si combinano. In ogni ossido, in ogni acido, egli diceva, il rapporto dell'ossigeno al metallo è fisso, e perciò importa di determinare esattamente questo rapporto, per ogni composto ossigenato. Egli ammette inoltre, che la differenza che esiste tra gli acidi dello solfo e tra i composti ossigenati dell'azoto, dipende dalla facoltà che pos-

Un sale è desso formato da un acido solubile ed una base poco solubile od insolubile, questo sale potrà separarsi sotto forma insolubile, e con una composizione fissa, quando la proporzione della base sarà precisamente sufficiente per determinare la precipitazione del sale che offre questa composizione; ma si aumenti la proporzione della base, la precipitazione del sale avrà luogo ancora, soltanto la sua composizione non sarà più la stessa, perchè esso conterrà delle quantità crescenti di base, per la stessa quantità di acido.

Si discioglie un metallo, per esempio, il mercurio, nell'acido nitrico; esso si unirà, per ossidarsi, a quantità di ossigeno variabili tra un massimo ed un minimo. Non è quindi possibile il sostenere, come fece Lavoisier, che quando si forma un sale nella reazione d'un acido sopra di un metallo, esiste un rapporto costante tra la quantità di metallo e la quantità di ossigeno che quest'ultimo toglie all'acido per ossidarsi.

Queste proposizioni furono combuttute e vittoriosamente confutate da S. L. Proust. Avendo questo chimico osservato, nel 1799, che quando si discioglie il carbonato di rame naturale in un acido e poscia si precipita la soluzione con un carbonato alcalino, ottiensi una quantità di carbonato di rame eguale a quella del carbonato naturale che era stato disciolto, Proust ha da questo fatto ricavata la conclusione, che la composizione di questo sale è fissa ed esattamente la stessa, sia che il sale abbia preso origine in seno alla terra, o che sia stato ottenuto artificialmente con processi chimici. Le sue ulteriori ricerche gli permisero di generalizzare questa conclusione, e tra queste ricerche citeremo specialmente quelle relative alla composizione dei

due ossidi di stagno, dei solfuri di ferro, del solfuro di antimonio. In tutti questi composti, il rapporto ponderale tra i due elementi è costante, e se due corpi semplici sono capaci di formare più composti combinandosi tra loro in diverse proporzioni, come lo stagno coll'ossigeno, il ferro collo solfo, si constata che in ogni grado di combinazione il rapporto, in discorso, resta invariabile.

Proust oppose questi fatti, ch'egli aveva scoperto, a quelli sui quali si appoggiava Berthollet, e mostrò che quest' ultimi ammettevano una diversa interpretazione. Quelle dissoluzioni metalliche nelle quali il metallo si trova combinato a quantità variabili di ossigeno; quei sali che si precipitano e che contengono quantità variabili di basi; quegli ossidi di stagno o di piombo ottenuti colla calcinazione dei metalli all'aria e che fissarono quantità variabili di ossigeno, tutti quei corpi non contengono o non costituiscono dei composti chimici determinati: sono dei miscugli, in proporzioni diverse, di parecchi composti, ciascuno dei quali possiede una composizione fissa. E la fissità di composizione parve a Proust un attributo essenziale delle combinazioni, ed una grande legge della natura. Si è il « *pondus naturæ* » che Stahl aveva giustamente riconosciuto.

Questa discussione, una delle più memorabili di cui la scienza abbia conservata la memoria, si prolungò dal 1799 al 1806, e fu da ambe le parti sostenuta con una potenza di ragionamento, con un sentimento di rispetto per la verità e per le convenienze, che mai le maggiori. Berthollet sviluppò le sue vedute specialmente nella sua celebre opera intitolata: « *Essai d'une Statique chimique* » pubblicata nel 1803. L'idea dominante sviluppata in questo libro, cioè che l'affinità chimica e l'attrazione astronomica sono diverse

manifestazioni di una sola e medesima proprietà della materia, idea profonda e giusta, ha condotto l'autore a far intervenire nelle reazioni chimiche, non soltanto l'energia delle affinità, ma altresì l'influenza delle masse.

In un grandissimo numero di reazioni questa influenza governa, infatti, il processo delle decomposizioni o delle combinazioni; aumenta o diminuisce la proporzione dei composti che pigliano origine o che soccombono in una reazione, ma ciò ch'essa non regola, sono le proporzioni secondo le quali gli elementi sono uniti in questi composti. Sopra questo punto Berthollet aveva emessa l'opinione contraria; secondo lui, le masse esercitano una influenza sui rapporti secondo i quali due corpi si uniscono, per formare un composto, allorquando nessuna condizione fisica interviene nel determinare la separazione di un composto a proporzioni fisse. Così, quando un acido agisce sopra una base in modo da dare origine ad un sale solubile, è vero che il punto di neutralità corrisponde a proporzioni fisse di acido e di base, combinate; ma si aggiunga un eccesso dell'uno o dell'altro di questi elementi, ne entrerà del pari in combinazione e ciò in proporzioni variabili, fino al punto in cui una proprietà fisica, per esempio, la coesione, determinerà la separazione di un composto a proporzioni fisse. In un gran numero di combinazioni chimiche si osserva dunque questa fissità nelle proporzioni degli elementi, ma sono casi particolari, che, secondo Berthollet, si avrebbe torto di volere innalzare a legge generale.

Proust, invece, sosteneva la generalità di quella legge. Se torna impossibile, egli diceva, di comporre un'oncia di acido nitrico, un ossido, un solfuro, una goccia di acqua, secondo proporzioni diverse da quelle che la natura ha as-

segnate, dall'eternità, a questi composti, bisogna riconoscere che esiste per i composti chimici una specie di equilibrio, sottoposto agli ordini immutabili della natura e che, anche nei nostri laboratori, determina i rapporti degli elementi in questi composti. Quest' ultimi sono di più ordini. I più semplici sono generalmente formati di due elementi, tutt'al più di tre, rarissimamente di quattro. Ma questi composti d'ordine semplice possono unirsi tra loro per formare delle combinazioni più complesse; in altri casi non fanno che mescolarsi. In questi miscugli, la proporzione degli elementi è naturalmente soggetta a variazioni; al contrario, in tutte le combinazioni chimiche propriamente dette, essa è fissa.

L'opinione di Proust era fondata: essa prevalse, malgrado l'opposizione del suo potente contraddittore, e non si saprebbe troppo ammirare la perseverante energia e la perspicacia che il chimico di Angers ha spiegate in questa lotta, dove prendeva corpo a corpo ciascuno degli argomenti di Berthollet, ed opponeva ai fatti che questi aveva raccolti ed aggruppati in appoggio alla sua tesi, nuovi fatti e nuove analisi ch'egli stesso eseguiva, e che bisogna pur riconoscerlo, non erano sempre modelli di esattezza. Ma la superna luce di una mente elevata e giusta, lo guidava nella discussione dei risultati, e suppliva all'insufficienza dei metodi di quel tempo.

Questa grande verità della fissità delle proporzioni chimiche, è stata dunque definitivamente conquistata dal 1806. Ma le discussioni tra Berthollet e Proust, che agitarono le menti nei primi anni di questo secolo, non ne darebbero che una idea incompleta; perchè esse non si riferivano che alla composizione di ogni combinazione presa individualmente.

Il solfuro di antimonio offre esso una composizione costante? Si può affermare lo stesso dei solfuri di ferro, degli ossidi di stagno e di cobalto? Si, diceva Proust; no, sosteneva Berthollet. La questione è oggidì definitivamente risolta nel senso affermativo, ma soltanto da uno de' suoi lati; ve n'ha un altro. È vero che questo solfuro di antimonio, questi solfuri di ferro ed in generale tutti i solfuri, presentano ciascuno una composizione fissa; ma ciò non è tutto. L'analisi dimostra ancora che le quantità dei diversi metalli che si uniscono con uno stesso peso di solfo, presentano tra loro gli stessi rapporti che le quantità degli stessi metalli che si uniscono con uno stesso peso di ossigeno. Indipendentemente dal fatto della fissità, v'ha quindi un altro fatto, quello della proporzionalità delle quantità o dei pesi dei corpi che entrano in combinazione. E non trattasi qui di un caso isolato, bensì di tutto un ordine di fatti simili; in una parola, di una legge.

Abbiamo enunciata questa legge di proporzionalità, prendendo ad esempi le stesse combinazioni la cui analisi servì a Proust a stabilire il fatto della fissità. Si può dare a questo enunciato un'altra forma più generale e che colpisca maggiormente.

A è un certo peso di un corpo semplice.

B è un certo peso di un altro corpo semplice esattamente sufficiente per formare con A la combinazione AB. Il rapporto $\frac{A}{B}$ è fisso.

C è un certo peso di un terzo corpo semplice esattamente sufficiente per formare con A la combinazione AC. Il rapporto $\frac{A}{C}$ è fisso.

D è un certo peso di un quarto corpo semplice esattamente sufficiente per formare con A la combinazione AD. Il rapporto $\frac{A}{D}$ è fisso.

Si è questa la *legge di Proust.*

Prendiamo ora il secondo corpo B e formiamo delle combinazioni di questo corpo col terzo C ed il quarto D. L'esperienza dimostra che le quantità C e D che si combinano con A, si combinano del pari con B; in una parola, che i pesi dei corpi B, C, D, che formano dei composti definiti con A, entrano ancora nei composti definiti che questi ultimi corpi formano tra loro. Pel fatto dell'esistenza dei composti AB, AC, AD, possiamo conchiudere all'esistenza dei composti BC, BD, CD, nei quali le quantità A, B, C, D sono delle costanti. In altri termini, tra tutti i corpi composti formati dall'unione di due elementi, esiste una relazione di composizione tale, che basta di determinare le proporzioni secondo le quali questi elementi si uniscono con uno di essi, per avere di primo acchito determinate le proporzioni secondo le quali i primi si uniscono tra loro.

Si è questa la *legge di proporzionalità* scoperta da Richter, che viveva a Berlino sulla fine del secolo scorso.

Per lungo tempo un altro chimico tedesco, C. F. Wenzel, fu considerato siccome l'autore di questa grande scoperta. Gliela aveva attribuita Berzelius [1]. Dumas se la riven-

[1] Ecco in quali termini Berzelius rivendicava per Wenzel la scoperta della proporzionalità delle quantità di acidi e di basi che si saturano reciprocamente: « Egli espose il risultato di queste esperienze in una memoria intitolata: *Lehre von den Verwandschaften* o *Teoria delle affinità,* pubblicata a Dresda nel 1777, e provò con analisi singolarmente esatte, che questo fenomeno (la conservazione della neutralità dietro la mutua decomposizione di due sali neutri) si doveva alla circostanza che i relativi rapporti tra le quantità d'alcali e di terre che saturano una data quantità dello stesso acido, sono gli stessi per tutti gli acidi; per modo che, se si decompone, per esempio, del nitrato calcico con del solfato potassico, il nitrato potassico ed il

dica [1], e tutti i trattati di chimica da cinquant'anni in qua lo citano come il precursore di Richter. Egli era piuttosto l'emulo dei Bergman e dei Kirwan. Le analisi di sali neutri ch'egli pubblicò, erano esatte, ma non fece menzione in nessun luogo del fatto della permanenza della neutralità dietro la doppia decomposizione di due sali neutri; egli invece ammetteva, che nel fenomeno di cui si tratta, calcolata la quantità di due sali neutri che entrano in reazione, dietro la loro nota composizione, poteva rimanere, dopo la decomposizione, un certo eccesso di uno degli elementi. Questa opinione è contraria ai fatti, e doveva necessariamente allontanare il suo autore dalla scoperta della legge di proporzionalità. Questa legge è stata annunziata alcuni anni dopo da un chimico assai meno esercitato di Wenzel, oscuro e diffuso nelle sue produzioni, ma dotato di una singolare perspicacia e d'una rara perseveranza.

J. D. Richter era preoccupato dall'idea di applicare le matematiche alla chimica, ed in particolare di scoprire delle relazioni numeriche tra le quantità dei corpi che si combinano. I suoi sforzi in questa direzione, non furono egual-

solfato calcico che ne risultano, conservano la loro neutralità, perchè la quantità di potassa che satura un dato peso di acido nitrico sta alla quantità di calce che satura la stessa quantità di acido nitrico, come la potassa sta alla calce che neutralizza una data porzione di acido solforico (*Trattato di Chimica*, ediz. francese del 1831, T. IV, p. 524).

[1] *Philosophie Chimique*, p. 200 e seguenti. L'errore che concerne la parte attribuita a Wenzel nella scoperta della legge di proporzionalità, è stato riparato da diversi scienziati: prima da Hess (*Journal für praktische Chemie*, T. XXIV, p. 420), poi da Schweiger nello scritto intitolato: *Ueber stöchiometrische Reihen im Sinne Richter's*, Halle 1853; finalmente da R. A. Smith (*Memoir of J. Dalton and History of the atomic theory up to his time*. London 1856).

mente felici, perchè s'egli riconobbe ed enunciò per il primo la legge di proporzionalità tra le quantità di basi che si uniscono collo stesso peso d'acido e tra le quantità di acidi che si uniscono collo stesso peso di basi, fatto importante ed esatto, egli ha cercato d'altra parte di dimostrare che queste quantità formavano delle serie numeriche, i cui termini aumentano secondo relazioni semplici, il che è inesatto [1]. Ma noi non vogliamo insistere su quest'ultimo

[1] Richter ha cercato di dimostrare che le quantità di basi che saturano uno stesso peso d'acido, rappresentano i termini di una progressione aritmetica, e che le quantità di acidi che si combinano con uno stesso peso di basi formano i termini di una progressione geometrica. Così, per esempio, egli trova che 1000 parti d'acido cloridrico sono saturate da 734 p. d'allumina, 858 p. di magnesia, 1107 p. di calce e 3099 di barite. Questi numeri formano i termini di una serie $a, a+b$, $a+3\,b$, $a+19\,b$, nella quale $a = 734$ e $b = 124,5$. Avendo poscia determinata la capacità di saturazione della stronziana per l'acido cloridrico, trova che questa base occupa nella serie precedente il posto $a+11\,b$, risultato che tosto corresse, assegnando alla stronziana il posto $a+9\,b$.

Una diversa, ma semplicissima relazione esiste, secondo lo stesso autore, tra le quantità di acidi che saturano uno stesso peso di base. Così le quantità d'acido fluorico (fluoridrico) 696,4, muriatico 1160,0, solforico 1630,0 e nitrico 2290,4 che saturano 1000 di magnesia, formano il primo, il terzo, il quarto ed il quinto termine di una progressione geometrica, c, cd, cd^3, cd^5, cd^7, cui il primo termine c è $= 696,4$ e la ragione $d = 1,1854$. Parimenti, le quantità d'acido carbonico, sebacico, ossalico, formico, succinico, acetico, citrico, tartarico, necessari onde neutralizzare una stessa base, crescono secondo una progressione geometrica a, ab, ab^2, ab^3.... Gli acidi metallici, invece, sono sottoposti ad un'altra legge: le quantità d'acido tungstico, cromico, arsenico, molibdico che saturano uno stesso peso di base, formano i termini di una progressione aritmetica.

Tutto ciò riposava sopra dati erronei, ed alcuni di questi errori non

punto. Rileviamo invece nell'opera di Richter le idee giuste e le scoperte fondamentali che raccomandano il suo nome alla riconoscente attenzione della posterità, essendo rimasto dimenticato e quasi ignorato, vivente.

Il punto di partenza delle ricerche di Richter è il fatto, noto al suo tempo, della permanenza della neutralità nella doppia decomposizione di due sali neutri. Si tratta di spiegare questo fatto, e questa spiegazione Richter la trova e la esprime chiaramente. Nel primo volume, apparso nel 1792, de' suoi *Elementi di Stechiometria* [1], egli così si esprime: « Siano A e B i pesi o *masse* di due combinazioni (sali) neutre che si decompongono esattamente, i nuovi corpi rimarranno neutri; siano a la massa d'un elemento in A e b quella di un elemento in B; le masse dei due elementi in A saranno $A - a$ e in B saranno b $a + B - b$. Prima della

sfuggirono certamente all'attenzione dei contemporanei di Richter e contribuirono a mettere in discredito i suoi lavori. Lui stesso, più di una volta, fu nel caso di correggere quest'ultimi; ma s'egli tornava sopra alcuni dettagli, si conservavano nullameno le leggi numeriche summenzionate: le nuove cifre vi si prestavano sempre. Così, nel 1797, la soda cambia di posto, nella serie delle basi neutralizzanti uno stesso peso di acido solforico. Richter trova ora che 1000 p. di questo acido sono saturate da 672,1 di alcali volatile (invece di 638 p.), da 858,6 di soda (invece di 1218 p.) e da 1601,6 di potassa (invece di 1606). Questi numeri crescono come i termini a, $a + b$, $a + 5\,b$, mentre i numeri primitivamente ammessi (pag. 12) formavano i termini di una serie a, $a + 3\,b$, $a + 5\,b$.

Sono quelli certamente dei grandi difetti nell'opera di Richter, ma, se si debbono lamentare per la sua memoria, non ci devono però far dimenticare le grandi verità ch'egli ebbe la gloria di scoprire.

[1] *Anfangsgründe die Stöchyometrie oder Messkunst chemischer Elemente.*

decomposizione, i rapporti delle masse (pesi) nelle combinazioni neutre A e B saranno:

$\frac{a}{A - a}$ e $\frac{b}{B - b}$ [1]. Dopo la decomposizione, le masse degli elementi nei nuovi prodotti saranno $a + B - b$ e $b + A - a$ ed i rapporti di queste masse saranno:

$$\frac{a}{B - b} \text{ e } \frac{b}{A - a}$$

Se dunque si conosce il rapporto delle masse (degli elementi) nelle combinazioni primitive, si conosce altresì questo stesso rapporto nelle nuove combinazioni.

Richter designa sotto il nome di *serie di masse*, le quantità di elementi analoghi (acidi o basi) che si combinano con uno stesso peso di un altro elemento, e stabilisce alcune di tali serie fino dal 1793. Nel seguito dell'opera citata, enuncia chiaramente questa proposizione: che le diverse quantità di basi che formano dei sali neutri con 1000 parti di acido muriatico anidro, formano ancora dei sali neutri con uno stesso peso (1394 parti) d'acido vitriolico anidro. Ne risulta, secondo la già segnata formola, che se si prende un peso A di un muriato (cloruro) contenente 1000 p. d'acido, ed un peso A — 1000 di base, ed un peso B di un solfato contenente 1394 di acido solforico e B — 1394 di una seconda base, questa quantità dell'ultima base neutralizzerà del pari esattamente 1000 p. di acido muriatico, mentre la quantità A — 1000 della prima base, basterà per neutralizzare esattamente 1394 p. d'acido solforico.

Se dunque si mescolano i due sali primitivi, il muriato ed il solfato neutri, risulterà dalla loro doppia decomposi-

[1] L'autore scriveva $\frac{A - a}{a}$ e $\frac{B - b}{b}$. Noi abbiamo rovesciato queste frazioni.

zione un nuovo muriato ed un nuovo solfato egualmente neutri. Si è in questo modo che Richter spiega il fatto della permanenza della neutralità, quando due sali neutri scambiano le loro basi ed i loro acidi. A quest'epoca (1793) e nella stessa opera, egli diede le prime « serie di masse » per le basi alcaline e terrose, cioè le quantità equivalenti di basi saturanti uno stesso peso (1000 p.) di acido solforico, cloridrico, nitrico.

Ecco queste serie:

	Acido solforico.	Acido muriatico.	Acido nitrico.
Potassa	1606	2239	1143
Soda	1218	1699	867
Alcali volatile	638	889	453
Barite	2224	3099	1581
Calce	796	1107	565
Magnesia	616	858	438
Allumina	526	731	374

Questi numeri sono lungi dall'essere esatti, ma la legge di proporzionalità, alla quale Richter ha giustamente consegnato il suo nome, scaturisce tuttavia da essi. Egli li ha più tardi completati e corretti. Avendo determinato la quantità di calce e di potassa che neutralizzano 1000 p. di acido fluorico (fluoridrico), egli stabilisce che queste quantità sono, prossimamente, proporzionali a quelle che neutralizzano 1000 parti di acido muriatico. In questa occasione afferma che « le masse di alcali o di terre alcaline, quando esse con« servano la neutralità con una stessa massa di uno qual« siasi degli altri tre acidi volatili [1], conservano sempre « gli stessi rapporti fra loro. » Il pensiero è questo, seb-

[1] Solforico, muriatico, nitrico.

bene la formola non sia felice. Richter trova raramente l'espressione appropriata. Ecco in quali termini egli cerca di generalizzare la legge che ha scoperta. Egli chiama *elemento determinante*, la sostanza (l'acido per esempio) che entra in combinazione con una serie di sostanze analoghe (di basi per esempio) ch'egli chiama *elementi determinati*.

Sia P la massa di un elemento determinante, essendo le masse de' « suoi » elementi determinati a, b, c, d, e, ecc.; sia Q la massa di un altro elemento determinante, essendo α, β, γ, δ, ε, ecc., le masse de' « suoi » elementi determinati, in maniera, peraltro, che a e α, b e β, c e γ, d e δ, e e ε rappresentino un solo e stesso elemento e che, d'altra parte, $P + a$ e $Q + \beta$, $P + a$ e $Q + \gamma$, $P + c$ e $Q + \alpha$, ecc., si decompongano per doppia affinità in modo che i nuovi prodotti restano neutri, si osserverà che le masse a, b, c, d, e, ecc., hanno tra loro gli stessi rapporti delle masse α, β, γ, δ, ε, ecc. Ecco la scoperta di Richter com'egli stesso l'ha esposta nel 1795 nel quarto fascicolo de' suoi « *Mittheilungen über die neueren Gegenstände der Chemie.* » Ciò non è tutto. Si deve al suo acume un'altra importante scoperta che è in relazione con quella testè menzionata.

Si tratta qui dei sali metallici propriamente detti: quando due di questi sali si decompongono per doppia affinità, vale a dire, collo scambio delle loro basi e dei loro acidi, il metallo di uno di essi trova nell'altro, precisamente la quantità di ossigeno necessario per tenerlo in dissoluzione nell'acido; in altri termini le quantità di diversi metalli, necessarie per formare dei sali neutri, disciogliendosi in una stessa quantità d'acido, assorbono la stessa quantità di ossigeno. Nel linguaggio di Lavoisier questa proposizione, d'altronde esattissima, ha preso una forma più chiara, quando, più tardi,

si disse che le diverse quantità di ossidi che si combinano con uno stesso peso di acido, contengono la stessa quantità di ossigeno. E Richter si spinse molto in là in quest'ordine d'idee. Egli ammette che i rapporti secondo i quali l'ossigeno si combina con altri corpi, particolarmente coi metalli, sono perfettamente definiti, e che la quantità di ossigeno che un metallo fissa disciogliendosi in un acido, non è sempre la stessa come quella ch'esso assorbe quando lo si riscalda in presenza dell'aria. Egli è portato in questo modo a distinguere diversi gradi di ossidazione, segnatamente pel ferro e per il mercurio. Quest'ultimo forma due ossidi capaci di generare dei sali. Ciascuno di questi ossidi presenta una composizione perfettamente fissa, e passa con questa composizione da un sale in un altro, per via di doppio scambio. Queste ricerche datano dalla fine del secolo scorso, e pare che l'influenza di Lavoisier siasi fatta sentire nel modo col quale esse furono concepite ed espresse, e ciò ad insaputa dell' autore e ad onta dell' opposizione ch'egli professava per le dottrine del riformatore. Questa stessa opposizione sembra avere contribuito a screditare i lavori di Richter; la sua ora non era venuta; l'interesse era altrove, ed in Germania, come in Francia ed in Inghilterra, le menti erano trascinate dalla corrente delle nuove idee.

Si prova qualche difficoltà nel mettere d'accordo il significato ed anche l'enunciato delle grandi scoperte di Richter, colle teorie antiflogistiche ch'egli sosteneva e che sembravano dirigerlo. Si comprende, a rigore, ch'egli potesse riguardare gli acidi siccome corpi non decomponibili; egli non considerava che i loro rapporti ponderali, che sono indipendenti dalla loro costituzione. Ma come conciliare le sue opinioni sulla natura degli ossidi, sulla fissità della

loro composizione, sull'eguaglianza dei pesi di ossigeno che assumono i metalli sciogliendosi in quantità equivalenti d'acido, come conciliare, dico, queste nozioni esatte e semplici, col concetto erroneo del flogisto. Bisogna dire che Richter avesse accomodato tutto ciò. Per lui le *calci metalliche*, od ossidi, erano formate dalla combinazione dei metalli coll'ossigeno, combinazione che dava luogo alla perdita flogistica imponderabile. Fortunatamente, ecco una teoria del flogisto singolarmente emendata! Ponete calore in luogo di flogisto e voi siete nel vero. Noi possiamo dunque assolvere Richter da questa colpa, ma i suoi contemporanei furono più severi, e lui stesso confessa, nel 1799, d'essere stato posto al bando della sana ragione e del buon senso dai partigiani delle dottrine antiflogistiche.

Il profondo, ma imbarazzato, autore della grande scoperta di cui è parola, la proporzionalità degli elementi delle combinazioni chimiche, ha molto fortunatamente trovato, un commentatore ingegnoso e perspicace. G. E. Fischer pubblicò nel 1802 una traduzione in tedesco delle ricerche di Berthollet sull'affinità, e si è applicato in questo scritto, ad esporre e semplificare le deduzioni che Richter aveva cavate dal fatto della conservazione della neutralità in seguito alla decomposizione di due sali neutri. Egli riuscì in questo cómpito e la semplificazione ch'egli ha recata all'enunciato della legge di proporzionalità consiste in questo: Richter aveva dato per ogni acido e per ogni base una *serie di neutralizzazione:* aveva determinato le quantità di basi che saturano 1000 p. di acido solforico, 1000 p. di acido nitrico, 1000 p. di acido cloridrico; egli aveva indicato, d'altra parte, le quantità di acidi necessarie onde saturare 1000 p. di ciascuna base. Pur riconoscendo che

le quantità di acidi e le quantità di basi componenti queste serie sono proporzionali, egli aveva inutilmente moltiplicato il numero di quest'ultime. Fischer giustamente riconobbe che si potevano condensarle in una sola, riferendo le quantità di acidi è di basi ch'esse contengono, ad una sola unità, 1000 p. di acido solforico. Difatti, egli diede la prima tabella di equivalenti chimici, ed eccola:

Basi.		Acidi.	
Allumina . . .	525	Acido fluorico	427
Magnesia . . .	415	» carbonico . . .	577
Ammonio . . .	572	» sebacico . . .	706
Calce	793	» muriatico . . .	712
Soda	859	» ossalico	755
Stronziana . .	1329	» fosforico. . . .	979
Potassa	1605	» formico	988
Barite	2222	» solforico. . . .	1000
		» succinico . . .	1209
		» nitrico	1405
		» acetico	1480
		» citrico	1583
		» tartaroso . . .	1694

I numeri inscritti in queste due colonne rappresentano, infatti, delle quantità equivalenti di basi e di acidi. Per neutralizzare una base qualsiasi della prima con un acido qualsiasi della seconda, bisogna prendere di questa base e di quest'acido delle quantità indicate dai numeri posti di fronte al nome. Questi numeri esprimono i rapporti di neutralità tra le basi e gli acidi, ed il quadro che li comprende, riassume sotto una forma attraente e comoda, la composizione di un grande numero di sali neutri.

La tabella precedente fa parte di una nota di Fischer, inserita nella *Statique chimique* di Berthollet [1]. Fu il suo

[1] T. I. p. 134, 1802.

traduttore, che iniziò Berthollet alle ricerche di Richter. Egli aveva trattato lo stesso soggetto nel capitolo della Statica intitolato « dell'acidità e della alcalinità » ed aveva ricordata l'opinione di Guyton de Morveau, risguardante il partito che si poteva trarre dalla conservazione della neutralità, dopo la decomposizione di certi sali neutri, per calcolare a *priori* o per controllare la composizione dei sali formatisi. Ma l'uno e l'altro chimico riconoscono che Richter li aveva preceduti in questa via. Ecco come si esprime Berthollet a questo proposito. « Le precedenti osservazioni « mi sembrano condurre necessariamente alla conseguenza « ch'io non feci che indicare nelle mie ricerche sulle leggi « dell'affinità, ma che Richter ha positivamente stabilito, « cioè, che i diversi acidi seguono delle proporzioni corri- « spondenti colle diverse basi alcaline per arrivare ad uno « stato neutro di combinazione: questa considerazione può « essere di una grande utilità per verificare le esperienze « istituite sulle proporzioni degli elementi dei sali ed an- « che per determinare quelle sulle quali l'esperienza non « si è ancora pronunciato, e per stabilire il metodo più « sicuro e più facile onde ottenere questo oggetto di tanta « importanza per la chimica. »

Così Berthollet ammetteva la legge di proporzionalità scoperta da Richter, sebbene egli avesse rivocato in dubbio la fissità di certe combinazioni chimiche. Egli è vero che i sali neutri, precipitati allo stato insolubile, e separati allo stato di cristalli dalle loro soluzioni, si trovano in condizioni fisiche compatibili, secondo lui, con una composizione fissa.

Come noi abbiamo fatto notare precedentemente, si deve a Richter un'altra importante scoperta. Egli riconobbe che

le quantità di diversi metalli che si disciolgono in uno stesso peso d'acidi, si combinano ancora collo stesso peso di ossigeno. Questa scoperta passò inosservata e Gay-Lussac la rifece nel 1808. Lo stesso avvenne del fatto, che Richter aveva stabilito, cioè: che alcuni metalli, come il ferro ed il mercurio, possono combinarsi in parecchie proporzioni coll'ossigeno in modo da formare due gradi di ossidazione. Proust ha scoperto questo fatto una seconda volta e l'ha fortemente accentuato nella sua discussione contro Berthollet, ma senza riconoscere che le quantità di ossigeno che contengono i diversi ossidi di uno stesso metallo aumentano in un rapporto semplicissimo [1].

Noi diremo quindi, che sulla fine del secolo scorso ed in principio del nostro furono scoperti un certo numero di fatti esatti riguardanti la composizione dei sali ed in generale delle combinazioni chimiche, ma che queste scoperte erano isolate le une dalle altre e come sparse nella scienza. Il loro alto significato era sfuggito ai chimici, ed il nesso teorico che strettamente le unisce era ancora profondamente nascosto. Era riservato ad uno scienziato inglese di completarle con una scoperta di prim'ordine e di coordinarle con una ipotesi semplice e feconda.

[1] Proust ammetteva che 100 p. di rame si combinano con 17 2|3 a 18 p. di ossigeno per formare il primo ossido o semi-ossido di rame e con 25 p. di ossigeno per formare il secondo ossido, cioè l'ossido nero. Le cifre esatte sono 12,6 e 25,2. Se l'analisi dei due ossidi fosse stata più accurata, Proust avrebbe potuto riconoscere la legge delle proporzioni multiple.

II.

Giovanni Dalton, allora professore a Manchester, si occupava nel 1802 di ricerche concernenti l'azione dell'aria sul biossido di azoto, in presenza dell'acqua. Egli aveva osservato che l'ossigeno contenuto in 100 volumi di aria si combinava tanto con 36, quanto con 72 volumi di biossido di azoto, a seconda delle condizioni dell'esperienza, e che al disopra dell'acqua restava del gas azoto puro. Egli ha conchiuso che questa combinazione si effettua tra l'ossigeno ed una certa quantità di biossido di azoto o il doppio di questa quantità, ma non tra quantità intermediarie, formandosi nel primo caso dell'acido nitrico, dell'acido nitroso nel secondo. In questa osservazione si vede apparire in germe la *legge delle proporzioni multiple*, sebbene essa non sia ancora annunciata nella memoria di cui è parola [1]. Essa venne enunciata nello stesso tempo che l'ipotesi atomica, e ne diede la teorica spiegazione, in una comunicazione che Dalton fece al suo compatriotta Thomson, nell'agosto del 1804. Egli studiava allora la composizione del gas delle paludi e riconobbe che per la stessa quantità di carbonio, questo gas contiene una quantità di idrogeno esattamente doppia di quella che è contenuta nell'idrogeno bicarbonato. Dietro altra indicazione di Thomson, Dalton ha tratto le fondamenta della sua teoria dalle sue ricerche sulla composizione delle combinazioni dell'ossigeno coll'azoto, e difatti, l'osservazione summenzionata sull'assorbimento

[1] *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, T. V, p. 535. — *History of Chemistry*, T. II, p. 289. London 1831.

dell'ossigeno pel biossido di nitrogeno, gli aveva fornito un primo orizzonte sulla composizione di queste combinazioni. In ogni caso torna difficile di bene precisare la data delle scoperte di Dalton, almeno l'ordine ragionato e la successiva evoluzione delle sue idee, e di separare nelle loro origini la scoperta della legge delle proporzioni multiple ed il concetto dell'ipotesi atomica.

Il fatto è, che in una memoria sull'assorbimento dei gas per l'acqua, letta nell'ottobre del 1803, innanzi la Società letteraria e filosofica di Manchester, Dalton attribuiva, cosa d'altronde inesatta, l'ineguale solubilità dei diversi gas, alla circostanza che le loro ultime particelle non sono egualmente pesanti, e che gli atomi elementari che li costituiscono, vi entrano in numeri diseguali.

In questo scritto, egli fa sapere di essersi occupato da qualche tempo di determinare i pesi relativi delle ultime particelle dei corpi, cosa, secondo lui, nuova ed importante. E senza insistere sullo sviluppo di queste idee, unisce alla sua memoria la prima tabella dei pesi atomici. Eccola:

Idrogeno. . . .	1	Acqua	6,5
Ossigeno. . . .	5,5	Ammoniaca.	5,2
Azoto.	4,2	Protossido di azoto .	13,7
Fosforo.	7,2	Biossido di azoto . . .	9,3
Solfo	14,4	Acido nitrico.	15,2
Carbonio. . . .	4,3	Idrogeno fosforato . .	8,2
		Idrogeno solforato . .	15,4
		Acido solforoso	19.9
		Acido solforico	25,4
		Ossido di carbonio. .	9,8
		Acido carbonico . . .	15,3
		Gas delle paludi. . . .	6,3
		Gas oleofacente	5,3
		Etere	9,6
		Alcool	15,1

Facciamo dapprima osservare, che non solamente la legge delle proporzioni multiple, ma ancora la teoria atomica sono implicitamente contenute in questa tabella. Il che risulta dai seguenti dati:

4,3	di carbonio sono combinati con	1	d'idrogeno in	5,3	di gas oleofacente.
4,3	» »	2	»	6,3	di gas delle paludi.
4,3	» »	5,5	d'ossigeno in	9,8	di ossido di carbonio.
4,3	» »	2 × 5,5	»	15,3	d'acido carbonico.
14,4	di solfo »	5,5	»	19,9	d'acido solforoso.
14,4	» »	2 × 5,5	»	25,4	d'acido solforico.
4,2	di azoto »	5,5	»	9,7 (9,3)	di biossido di azoto.
4,2	» »	2 × 5,55	»	15,2	d'acido nitrico.
2 × 4,2	di azoto »	5,5	»	13,9 (13,7)	di biossido di azoto.

È vero che queste cifre sono affatto erronee, ma questa inesattezza dei dati numerici non saprebbe mascherare o scemare la grandezza e la semplicità del concetto teorico.

Dalton considera qui le combinazioni chimiche come formate dalla addizione di atomi elementari, cui egli cerca di determinare i pesi relativi, e questi pesi, egli riferisce a quello d'uno d'essi, l'idrogeno, preso per unità. Quando due corpi si combinano in più proporzioni, questa combinazione non potrebbe effettuarsi che per l'aggiunta di atomi intieri: ne risulta che la proporzione di uno dei corpi rimanendo costante, quelle del secondo devono essere esattamente multiple l'una dell'altra. È dunque certo che fino dagli anni 1803 e 1804 Dalton aveva, se non formalmente enunciata, almeno concepita ed implicitamente ammessa la legge delle proporzioni multiple, non che l'ipotesi atomica che è in qualche modo la rappresentazione teorica del fatto delle proporzioni fisse e delle proporzioni multiple. Ecco la

opinione ch'egli espone a questo proposito, alcuni anni dopo [1].

« In tutte le ricerche chimiche, » egli dice, « s'è data, con ragione, molta importanza alla determinazione dei rapporti secondo i quali gli elementi si uniscono tra loro nei corpi composti, ma sfortunatamente i chimici si sono fermati là, mentre la considerazione di questi rapporti avrebbe potuto condurre a conseguenze importanti, riguardanti i pesi relativi delle più piccole particelle o degli atomi dei corpi. »

Dal 1804, l'ipotesi atomica inspira i lavori e domina le idee di Dalton; lui stesso confessa l'influenza che questa nozione ha esercitata sul modo col quale ha rappresentata la costituzione del gas delle paludi ch' egli studiava nel 1804. La scoperta delle proporzioni multiple se n'è risentita, ed essa stessa fornì in seguito, per una felice reazione, una base solida all'ipotesi atomica. Questa non era d'altronde nuova all'epoca di Dalton. Senza parlare degli atomisti del XVII secolo che avevano rinnovato, non senza intravvederlo, l'antico concetto dei filosofi greci, conviene ricordare che Van Helmont, N. Lemery e Boërhave avevano fatto menzione delle particelle indivisibili dei corpi e avevanle chiamate *atomi*, e che Boyle aveva cercato di spiegare le differenze tra le attrazioni chimiche, coll'ineguaglianza delle « *massulæ* » o particelle.

In quelle espressioni eravi un concetto giusto: le ultime particelle dei corpi differiscono per il loro peso relativo e certamente per la loro grandezza e la loro forma. Nel 1790 Higgins in quella vece attribuiva falsamente lo stesso peso

[1] *A New System of Chemical Philosophy*. Parte I. London 1808.

agli atomi che si combinano, secondo proporzioni semplicissime, per formare i corpi composti. Così, Higgins ammetteva che una parte ponderabile di solfo è combinata, nell'acido solforoso, con una parte ponderabile di ossigeno e nell'acido solforico con due parti ponderabili di ossigeno, e che queste combinazioni possono essere rappresentate come formate: la prima, di un atomo di solfo con un atomi d'ossigeno; la seconda, di un atomo di solfo con due atomi d'ossigeno, possedendo gli atomi di questi due elementi, pesi eguali. Egli ammetteva ancora, che una parte ponderabile di azoto era unita con due parti ponderabili di ossigeno nel biossido di azoto e con cinque parti ponderabili di ossigeno nell'acido nitrico. Egli rappresentava conseguentemente queste combinazioni siccome formate dall'unione di particelle o di atomi dotati dello stesso peso, ma uniti in proporzioni differenti, uno di azoto per due di ossigeno nel biossido di azoto, uno di azoto e cinque di ossigeno nell'acido nitrico.

Tutto questo è perfettamente chiaro; ma il punto di partenza è erroneo. Le proporzioni secondo le quali i corpi si combinano, non rappresentano pesi eguali. Ciò era perfettamente stabilito dal tempo di Higgins, ed egli stesso è obbligato di riconoscerlo per l'acqua, i cui due elementi si uniscono secondo pesi molto ineguali; se, dunque, come egli l'ammetteva, l'acqua era formata di un atomo di ossigeno e di un atomo d'idrogeno, gli atomi di questi due elementi non potevano essere egualmente pesanti. Il concetto di Higgins era dunque intaccato d'errori e di contraddizioni, ed invano si tenterebbe di rappresentarlo come uno degli autori della teoria atomica moderna. Questo onore appartiene senza contrasto a Dalton. Le idee di questo grande maestro

cominciarono a consolidarsi ed a spandersi verso il 1808. Thomson e Wollaston, a quell'epoca, svilupparono la legge sulle proporzioni multiple. In una memoria sull'acido ossalico, Thomson dimostrò che l'ossalato acido di potassa contiene due volte più di acido dell'ossalato neutro. Wollaston fece vedere che questa legge si applica alle quantità di basi e di acidi contenute nei sali basici ed acidi; quantità che sono tra loro in rapporti semplici. Egli dimostrò che lo stesso è per le combinazioni della potassa e della soda cogli acidi carbonico e solforico, e sopratutto per le combinazioni dell'acido ossalico colla potassa. Fece vedere che quest'ultime sono in numero di tre, e che le quantità d'acido ch'esse contengono, per la stessa proporzione di base, crescono come i numeri 1, 2, 4.

A quest'epoca, lo stesso Dalton espose la sua teoria nella prima parte del suo « *Nuovo sistema delle cognizioni chimiche* » che apparve nel 1808. L'idea nuova e feconda di rappresentare i corpi composti come formati da aggruppamenti di atomi, in numero determinato, ed aventi pesi relativi diversi, ma fissi per ciascuno di essi, questa idea gli sembrava suscettibile di ricevere una espressione molto evidente coll'adozione di simboli rappresentanti questi atomi e raggruppati in modo da indicare la composizione dei corpi. Ciascun atomo era rappresentato da un piccolo cerchio accompagnato da un segno particolare.

Fu quella l'origine della *notazione atomica*, linguaggio di simboli e di numeri più conciso e più chiaro che non quello delle parole, e che divenne poscia un grande istrumento di progresso per la scienza ed un grande soccorso per l'insegnamento. Nell'opera summenzionata, Dalton diede una nuova tabella di pesi atomici più completa e meno scor-

retta della precedente. Noi diamo qui un certo numero di questi pesi atomici:

	Pesi atomici di Dalton.	Numeri esatti.
Idrogeno	1	1
Azoto	5	4,66
Carbonio	5	6
Ossigeno	7	8
Fosforo	9	10,3
Solfo	13	16
Ferro	38	28
Zinco	56	65,2
Rame	56	61,5
Piombo	95	101
Argento	100	108
Platino	100	98,5
Oro	140	1
Mercurio	167	200

Abbiamo ommesso, in questa tabella, i pesi atomici degli alcali e delle terre che figurano ancora tra gli elementi, sebbene Dalton conoscesse già la grande scoperta del suo compatriotta O. Davy, riguardante la natura degli alcali. Ma i numeri precedenti danno una sufficiente idea del grado di esattezza, o piuttosto di inesattezza, al quale Dalton era pervenuto nelle sue determinazioni o nella discussione di quelle degli altri. Nello stesso tempo essi fanno conoscere il significato preciso di questi valori numerici. Essi non sono, propriamente parlando, dei pesi atomici, nel significato che noi applichiamo oggigiorno a questa parola; sono dei numeri proporzionali riferiti ad una unità, la quale rappresenta il peso dell'idrogeno nelle combinazioni idrogenate.

Ciò risulta dalla tabella seguente di cui ci serviamo onde abbreviare i simboli in uso oggidì:

								Pesi atomici.
L'acqua contiene . .	1 at.	H	che pesa	1 e 1	at. O	che pesa	7	8
L'idrogeno solforato	1 »	H	»	1 e 1	» S	»	13	14
L'ammoniaca	1 »	H	»	1 e 1	» Az	»	5	6
Il gas oleofacente . .	1 »	H	»	1 e 1	» C	»	5	6
Il gas delle paludi. .	2 »	H	»	2 e 1	» C	»	5	7
L'ossido di carbonio	1 »	C	»	5 e 1	» O	»	7	12
L'acido carbonico. .	1 »	C	»	5 e 2	» O	»	11	19
Il protossido d'azoto	2 »	Az	»	10 e 1	» O	»	7	17
Il biossido di azoto.	1 »	Az	»	5 e 1	» O	»	7	12
L'acido nitroso. . . .	2 »	Az	»	10 e 3	» O	»	21	31
L'acido nitrico	1 »	Az	»	5 e 2	» O	»	11	19

Come si vede, i pesi atomici dell'ossigeno, dello solfo, dell'azoto, del carbonio, del fosforo, sono dedotti dalla composizione dei loro composti idrogenati, nei quali si ammette l'esistenza di un atomo di idrogeno unito con un atomo di un altro corpo, e quando esistono due combinazioni coll'idrogeno, come è il caso del carbonio, è la meno idrogenata che serve a fissare il peso atomico. Così il peso atomico del carbonio è la quantità di carbonio unita coll'idrogeno nel gas oleofacente. Nel gas delle paludi, questa quantità di carbonio si unisce con 2 di idrogeno.

Tali sono i principi che hanno guidato Dalton nello stabilire i pesi atomici, come egli li concepiva circa il 1808, e la notazione che ne deriva. Noi ne daremo una giusta idea esprimendo la costituzione atomica dei corpi composti summenzionati, col mezzo di formole analoghe a quelle che

adoperiamo oggidì. Queste formole sono indicate nello specchio seguente:

NOTAZIONE DI DALTON.
(1808).

Pesi atomici (molecolari).		Formole.
8	*d'acqua*. . . . . sono rappresentate da	HO
11	*di idrogeno solforato*	HS
6	*di ammoniaca*.	HAz
6	*di gas oleofacente*	HC
7	*di gas delle paludi*.	H^2C
12	*di ossido di carbonio*	CO
19	*di acido carbonico*.	CO^2
17	*di protossido di azoto*	Az^2O
12	*di biossido di azoto*	AzO
31	*di acido nitroso*.	Az^2O^3
19	*di acido nitrico*, ecc.	AzO^2

CAPITOLO II.

LEGGE DEI VOLUMI.

GAY-LUSSAC, AVOGADRO ED AMPÈRE, BERZELIUS.

I.

I pesi atomici stabiliti da Dalton erano dei veri numeri proporzionali: essi rappresentavano le proporzioni secondo le quali i corpi si combinano, e che sono espresse dai rapporti ponderali delle loro ultime particelle. Gli atomi dei corpi semplici sono equivalenti tra loro. A quest'epoca si potevano dunque considerare come sinonimi le espressioni *pesi atomici*, *numeri proporzionali*, *equivalenti*. Quest'ultima parola è di Wollaston. O. Davy adoperava di preferenza l'espressione « numeri proporzionali. »

La costituzione atomica dei corpi composti scaturisce molto semplicemente dalle idee esposte da Dalton, Nei composti binari, gli atomi si uniscono nei rapporti di 1 a 1, e nei composti multipli che formano due dati elementi, nel rapporto di 1 a 1, di 1 a 2, di 1 a 3, di 2 a 3, ecc. Questo semplice concetto, chiaramente espresso nello specchio precedente doveva modificarsi in seguito ad una scoperta di primaria importanza che si deve a Gay-Lussac.

I volumi dei gas che si combinano sono tra loro in rapporti semplicissimi, ed il volume della combinazione formatasi, si trova parimenti in un rapporto semplice colla somma dei volumi dei gas componenti.

Questo enunciato abbraccia un grande numero di fatti che non patiscono alcuna eccezione ed il cui insieme costituisce una grande legge della natura: la *legge di Gay-Lussac*. Convenientemente interpretata, essa divenne uno dei fondamenti della chimica. Ecco dapprima i fatti, più tardi ne svilupperemo l'interpretazione.

2 vol.	d'idrogeno	si unisc. con	2 vol.	d'ossigeno	per formare	2 vol.	di vapore acqueo [1].
2 »	d'azoto	»	1 »	d'ossigeno	»	2 »	di protossido d'azoto.
1 »	d'azoto	si unisce con	2 »	d'ossigeno	»	2 »	di triossido d'azoto.
1 »	d'azoto	»	1 »	d'ossigeno	»	2 »	di perossido d'azoto.
1 »	di cloro	»	1 »	d'idrogeno	»	2 »	di gas cloridrico.
2 »	di cloro	si uniscono con	1 »	d'ossigeno	»		anidride ipoclorosa.
1 »	d'azoto	si unisce con	3 »	d'idrogeno	»	2 »	di gas ammoniaco.
2 »	d'ossido di carbonio		2 »	di cloro	»	2 »	di gas fosgeno.
2 »	d'etilene	si uniscono con	2 »	di cloro	»	2 »	di vapore di cloruro di etilene.

Come si vede, esistono delle relazioni semplicissime, non solo tra i volumi dei gas che entrano in combinazione, ma tra questi volumi e quello che occupa il gas od il vapore del corpo composto. E conviene notare fin d'ora, che i volumi dei gas componenti, qualunque sieno i loro mutui rapporti, vi sia o no condensazione, si riducono sempre a 2 volumi dopo la combinazione. Riteniamo questo fatto, e ripigliamo la nostra esposizione storica.

[1] La composizione volumetrica dell'acqua è stata riconosciuta nel 1805 da Gay-Lussac ed Humboldt. Questa osservazione fu il punto di partenza delle scoperte di Gay-Lussac.

Gay-Lussac recava alle idee di Dalton un soccorso inaspettato. Le relazioni fisse che si constatano tra i pesi degli elementi che entrano in combinazione, le relazioni semplici che esistono tra i pesi degli stessi elementi nelle combinazioni multiple di questi elementi, si riscontrano ancora qualora si considerano i volumi secondo i quali i gas si combinano. Ravvicinando questi due ordini di fatti, e proseguendo l'interpretazione che Dalton diede ai primi, non si poteva a meno di conchiudere che i relativi pesi dei volumi gasosi che si combinano, rappresentano precisamente i pesi relativi degli atomi, in altri termini, che esiste una relazione semplice tra i pesi specifici dei gas semplici ed i loro pesi atomici. Gay-Lussac aveva scorto questa semplice relazione; Berzelius l'ha precisata alcuni anni dopo. Dalton l'ha ripudiata, sconoscendo e rifiutando la solida base che il nostro illustre chimico portava alle sue idee.

Difatti, la relazione che esiste tra le densità dei gas ed i pesi atomici, non è così semplice come potremmo essere tentati di crederla a tutta prima e come per lungo tempo si credette.

Havvi in quella una difficoltà che tosto si renderà manifesta e che venne risolta recentissimamente. Bisognarono perciò sessant'anni di tentativi e di lavori. E tuttavia il concetto teorico che abbraccia i due ordini di fenomeni in discorso e che stabilisce un nesso tra le proporzioni chimiche, definite e multiple, e la legge che regge la combinazione dei volumi gazosi, questo concetto venne esattamente formolato nel 1813 dal fisico italiano Amedeo Avogadro.

Basandosi sulle scoperte di Gay-Lussac, Avogadro fu condotto ad ammettere che esiste un rapporto semplice tra

i volumi dei gas ed il numero delle molecole semplici o composte ch'essi contengono. L'ipotesi più semplice e più probabile che si possa fare a questo riguardo, egli dice, consiste nell'ammettere che tutti i gas contengono, a pari volume, lo stesso numero di molecole integranti [1]. Queste molecole si troverebbero quindi a distanze eguali le une dalle altre, nei diversi gas, ed a distanze talmente grandi per rapporto alle dimensioni di queste molecole, che nulla riesce la loro mutua attrazione. Sola, questa ipotesi dà, secondo Avogadro, una soddisfacente spiegazione di questo gran fatto della semplicità dei rapporti tra i volumi gazosi che si combinano. Se così è, i pesi relativi di volumi eguali, cioè le densità, devono rappresentare i pesi relativi delle molecole. Così, i pesi delle molecole dell'idrogeno, dell'ossigeno, dell'azoto saranno espressi dai rapporti delle densità, cioè dai numeri 1, 15, 13 [2]. Ma pei pesi molecolari dei corpi composti si presenta una difficoltà, che è inerente alla differenza delle contrazioni che provano i volumi gasosi, pel fatto della combinazione. Se l'acqua si formasse per l'unione di 2 volumi d'idrogeno e di 1 volume di ossigeno contratti in un solo volume, è chiaro che il peso di quest' unico volume, paragonato con quello di un volume di idrogeno, sarebbe 17, (15 + 2); se un volume di ammoniaca fosse formato per la contrazione di 3 volumi di idrogeno e di 1 volume di azoto, il peso di questo volume di ammoniaca dovrebbe essere 16. Ora, l'esperienza dà per la densità del vapore acqueo e la densità del gas ammoniaco dei numeri due volte meno alti, cioè: 8, 5 e 8, ri-

[1] *Journal de Physique de Lamethérie,* luglio 1811 e febbraio 1814.
[2] I numeri esatti sono 1. 16. 14.

sultato che è in rapporto col fatto che 2 volumi di idrogeno e 1 volume di ossigeno si condensano in 2 volumi di vapore acqueo e d'altra parte, che 3 volumi di idrogeno e 1 volume di azoto, si condensano in 2 volumi d'ammoniaca. Siccome 1 volume di vapore acqueo non contiene che 1 volume d'idrogeno e $^1/_2$ volume di ossigeno, una molecola di acqua non può essere formata che di 1 molecola di idrogeno e di $^1/_2$ molecola di ossigeno, e per la stessa ragione 1 molecola d'ammoniaca non può essere formata che di 1 molecola e $^1/_2$ di idrogeno e di $^1/_2$ molecola di azoto, una molecola di gas cloridrico di $^1/_2$ molecola d'idrogeno e $^1/_2$ molecola di cloro. Ne risulta che la materia sparsa nell'unità di volume dei gas semplici non rappresenta le ultime particelle che esistono in certe combinazioni di questi gas, perchè la materia che esiste nell'unità di volume dell'ossigeno, dell'azoto, dell'idrogeno, del cloro, deve dividersi in due, per formare la quantità di acqua, di ammoniaca, d'acido cloridrico che esiste nell'unità di volume di questi composti. Tal'è la difficoltà che si presenta: è facile risolverla, secondo Avogadro, supponendo che le *molecole integranti*, che esistono in egual numero nei gas o vapori dei corpi semplici, sono esse stesse composte di un certo numero di *molecole elementari*, della stessa specie, precisamente come le *molecole integranti* dei gas e dei vapori composti, sono formate di un certo numero di *molecole elementari* di specie diversa.

Questa nozione è fondamentale ed era in allora nuova. Mentre Dalton non aveva distinto che una sola specie di ultime particelle, gli *atomi*, Avogadro ammette l'esistenza di due specie di ultime particelle, distinzione importante, consacrata dal progresso della scienza. Le molecole elementari di Avogadro sono gli *atomi*, le molecole integranti

sparse in numero eguale nei corpi gasosi, che il calore mette in movimento, che l'affinità sollecita, sono quelle che noi oggidì chiamiamo *molecole*.

Idee analoghe a quelle del fisico italiano furono esposte nel 1814 da Ampère, il quale stabilì una distinzione tra *particelle* e *molecole*. La particella, egli dice, è « un insieme di un numero determinato di molecole, aventi una disposizione determinata, comprendenti tra esse uno spazio incomparabilmente più grande del volume delle molecole. » Ed aggiunge: « Nel caso in cui i corpi passano allo stato di gas, le loro particelle sono soltanto separate ed allontanate le une dalle altre, dalla forza espansiva del calorico, a distanze assai più grandi di quelle, dove le forze di affinità o di coesione hanno un'azione apprezzabile, di maniera che queste distanze non dipendono che dalla temperatura che sopporta il gas, e che a temperature e pressioni eguali, le particelle di tutti i gas, tanto semplici che composti, sono collocate alla stessa distanza le une dalle altre. Il numero delle particelle, in questa ipotesi, è proporzionale al volume dei gas [1]. » Questo passo è rimarchevole, e noi abbiamo voluto citarlo testualmente. Ma ecco una naturale conseguenza della proposizione enunciata da Ampère: le distanze tra le particelle gasose essendo le medesime e non dipendendo che dalla temperatura e dalla pressione, è chiaro che le stesse variazioni di temperatura e di pressione devono far subire ai gas gli stessi cambiamenti di volume.

[1] Lettera di Ampère al conte Berthollet, sulla determinazione delle proporzioni nelle quali i corpi si combinano dietro il numero e la disposizione rispettive delle molecole di cui sono composte le loro particelle integranti. (*Annales de Chimie*, T. XC, p. 43).

« situati in modo da lasciare da uno stesso lato tutte le
« molecole che si trovano fuori di ciascun piano. Suppo-
« nendo che nessuna molecola sia racchiusa nello spazio
« compreso tra questi piani, questo spazio sarà un poliedro,
« cui ciascuna molecola occuperà una sommità, ecc. »

Se le particelle dell'ossigeno, dell' azoto e dell' idrogeno sono composte di 4 molecole, si deve conchiudere, secondo Ampère, che quelle del gas nitroso sono composte di 4 molecole, cioè 2 di ossigeno e 2 di azoto, e quelle del gas ossido di azoto, di 6 molecole cioè 4 di azoto e 2 di ossigeno.

Così, quando i gas si combinano tra loro, le molecole sparse nell'unità di volume di ciascun gas componente e che formano la sua particella, non sono sempre contenute integralmente nell'unità di volume del gas composto. Queste molecole possono aggrupparsi o separarsi per formare le particelle dei gas composti. Traduciamo questo concetto d'Ampère nel linguaggio delle formole, limitandoci agli esempi summenzionati:

L'unità di volume di gas contiene:

Ossigeno	O^4	Acqua	$H^4 O^2$
Idrogeno	H^4	Protossido di azoto	$Az^4 O^2$
Azoto	Az^4	Biossido di azoto	$Az^2 O^2$
		Ammoniaca	$H^6 Az^2$

Chi non vede l'analogia di questo concetto con quello che è generalmente adottato oggigiorno, e che è espresso dalle formole seguenti:

2 volumi di gas contengono:

Ossigeno	O^2	Acqua	$H^2 O$
Idrogeno	H^2	Protossido di azoto	$Az^2 O$
Azoto	Az^2	Biossido di azoto	$Az O$
		Ammoniaca	$Az H^3$

Per la prima volta, cosa essenziale, i gas sono paragonati sotto lo stesso volume, e la materia che è sparsa in volumi eguali rappresenta la grandezza molecolare. Le molecole integranti di Avogadro, le particelle di Ampère altro non sono che i pesi relativi dell'unità di volume. Queste molecole integranti, queste particelle, possono suddividersi in molecole elementari o semplicemente in molecole, ed Ampère, per via di considerazioni geometriche, moltiplica ingegnosamente, ma inutilmente, il numero di quest'ultime. Entrambi introducono per la prima volta nella scienza la distinzione tra due specie di ultime particelle, ed ammettono che il numero di molecole integranti o particelle, è proporzionale al volume gasoso.

Noi diamo oggidi alle stesse idee una forma più semplice, ammettendo che i gas (come tutti i corpi) sono formati di molecole e di atomi, e per non suddividere le molecole riferite all'unità di volume, troviamo più comodo di rapportarli a 2 volumi, e chiamiamo *molecola* la materia sparsa in 2 volumi. Quando, per un gas semplice, questa molecola è formata di due atomi, il che si verifica spesso, l'atomo è la materia sparsa nell'unità di volume. Ma la regola generale è, che *volumi eguali di gas e vapori contengono un numero eguale di molecole e conseguentemente i pesi relativi di queste molecole sono proporzionali alle densità.* È la legge o, se vuolsi, l'ipotesi di Avogadro e di Ampère, perchè bisogna pur riconoscere che un dato ipotetico si unisce qui all'interpretazione di fatti positivi. Ma l'ipotesi sembra legittima e sarà più oltre giustificata. Per lungo tempo i chimici ne hanno sconosciuta l'importanza. Un altro concetto tosto vi si è sostituito, prendendo un posto importante nelle scienza, senza nullameno conquistare il con-

senso generale, sebbene avesse per sè l'autorità di un gran nome, quello di Berzelius.

II.

Dal 1813, Berzelius ha messo in campo l'idea che per rappresentare la composizione dei còrpi, dovevasi tener calcolo dei rapporti in volumi secondo i quali i gas semplici si combinano per formare i gas composti. Egli sviluppò questa idea in una memoria sulla natura dell'idrogeno.

È noto, egli dice, che un volume di un corpo gasoso si combina con 1, 2, 3 volumi di un altro corpo gasoso: basta dunque di determinare i pesi di questi volumi, per conoscere i rapporti ponderali semplici secondo i quali i gas si combinano tra loro. È chiaro che i numeri ottenuti in questo modo si accostano ai pesi atomici di Dalton, senza tuttavia confondersi con essi. Così, pur dichiarandosi partigiano dell'ipotesi atomica, Berzelius stima essere preferibile di attenersi alla teoria dei volumi, offrendo questa, sull'altra, il vantaggio di basarsi sopra dei fatti bene constatati. In quest'ordine di idee, per esprimere la composizione dei corpi in peso, basta di indicare: 1° il numero dei volumi elementari che si sono uniti per formare un corpo composto; 2° i pesi relativi di questi vòlumi, cioè le densità degli elementi presi sotto lo stato gasoso. Donde l'importanza delle determinazioni delle densità gasose. Nel 1814, Berzelius imprende un certo numero di queste determinazioni. Egli riferisce queste densità a quella dell'ossigeno ch' egli fa eguale a 100.

Così il peso di un « volume elementare » di ossigeno essendo = 100.

Quello di un volume elementare d'idrogeno sarà = 6, 218.
Quello di un volume elementare di azoto = 88, 6.
Quello di un volume elementare di cloro = 221, 4 [1].

Questi pesi esprimono le quantità dei corpi che entrano in combinazione. In un gran numero di casi, la loro determinazione incontra delle difficoltà e non può farsi che indirettamente. Infatti, a quell'epoca Berzelius non conosceva che due gas semplici di cui potesse prendere la densità; cioè, l'ossigeno e l'idrogeno. Egli considerava allora l'azoto come un corpo composto di nitrogeno e di ossigeno, e non si era ancora convertito all'opinione di Davy risguardante la natura semplice del cloro.

Non è dunque che in un piccolissimo numero di casi che l'esperienza poteva dare direttamente i pesi dei « volumi elementari » e per stabilire il peso dei corpi semplici non gasosi, si doveva ricorrere ad ipotesi sulla composizione in volume degli elementi non gasosi. Prendiamo degli esempi. Qual'è il peso di un « volume elementare » di carbonio? Si sa che l'acido carbonico contiene il suo proprio volume di ossigeno. Ma due volumi di gas carbonico che contengono due volumi di ossigeno, contengono essi un volume di vapore di carbonio, o due volumi di vapore di carbonio? Nel primo caso, i 3 volumi, 2 di ossigeno e 1 di vapore di carbonio, sono ridotti a due per effetto della combinazione, ma-

[1] Si potrà giudicare del grado di esattezza di questi numeri riferendoli a 6,218 d'idrogeno preso per unità. Essi presentano tra loro i rapporti seguenti:

		Numeri esatti
Idrogeno	1	1
Ossigeno	16, 03	16
Azoto	14, 45	14
Cloro	36, 11	35, 5

niera di condensazione analoga a quella dell'acqua; nel secondo, la condensazione è di metà. È evidente altresì che nella prima ipotesi il peso del « volume elementare » del carbonio, è il doppio di quello che gli viene attribuito dietro la seconda. Riferito a 100 di ossigeno, questo peso del « volume elementare » del carbonio è di 75,1 nel primo caso, di 37,55 nel secondo, e le formole corrispondenti dell'acido carbonico diventano CO^2 e C^2O^2. Berzelius adottò la prima ipotesi, lasciandosi guidare dall'analogia. Gli sembrava probabile che la maniera di condensazione degli elementi dell'acido carbonico dovesse essere la stessa di quella degli elementi dell'acqua.

Egli ammetteva ancora, a quell'epoca, che le basi potenti dovevano essere composte di due volumi elementari di ossigeno per 1 volume di metallo. La composizione degli ossidi di sodio, di potassio, di calcio, di ferro, di zinco, di piombo, era rappresentata, conseguentemente, dalle formole NaO^2, KO^2, CaO^2, FeO^2, PbO^2 ed i pesi dei « volumi elementari » di un gran numero di metalli assumevano così un valore doppio di quello che Berzelius ha loro attribuito più tardi.

Come si vede, la teoria dei volumi, tale come la si concepiva allora, era irta di ipotesi e piena di incertezze. E tuttavia questo concetto si è mantenuto lungo tempo nella scienza, sopratutto in Francia dove, ad una certa epoca, si preferiva esprimere la composizione dei corpi, in « volumi » nell'idea che la sostituzione dei volumi agli atomi offrisse il vantaggio d'una rappresentazione conforme ai fatti. Per verità, non era così: il volume di vapore del carbonio ed il modo di condensazione dell'acido carbonico, erano nozioni ipotetiche, e questi « volumi elementari » rappresentavano, almeno nella notazione, gli stessi atomi.

Berzelius riconobbe ciò nel 1818. Nel suo saggio sulla teoria delle proporzioni chimiche, egli ha sensibilmente modificate le vedute che aveva esposte nel 1813. L'idea direttiva non è più di stabilire il sistema dei pesi atomici sulla teoria dei volumi. Pur tenendo calcolo delle indicazioni che fornisce questa teoria, egli tenta di conciliarla con ciò ch'egli chiama la « *teoria corpuscolare* » che scaturisce dalle proporzioni chimiche. I corpuscoli indivisibili, od ultime particelle dei corpi, sono designati sotto il nome di atomi: è il termine più comodo, perchè il più usato. Si potrebbero chiamare col nome di particelle, di molecole, di equivalenti chimici, perchè tutti questi termini sembrano a Berzelius dei sinonimi. I pesi relativi di questi atomi rappresentano le proporzioni chimiche. Queste proporzioni fisse che furono riconosciute per i pesi, si ritrovano, nelle combinazioni gasose, pei volumi. La teoria dei volumi e la teoria atomica o corpuscolare conducono dunque agli stessi risultati, perciò che riguarda i rapporti ponderali degli elementi nelle combinazioni: ciò che si chiama atomi nell'una è espresso nell'altra colla parola volume. Sembra quindi permesso di assimilare queste due nozioni, anzi è necessario il farlo pei gas semplici. Volumi eguali di quest' ultimi contengono lo stesso numero di atomi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione. Berzelius fa notare che questa legge non si applica ai gas composti. Perchè avviene, egli dice, che un volume di un gas composto contenga un numero di atomi minore che uno stesso volume di un gas semplice. Così 1 volume di vapore acqueo contiene due volte meno di atomi (atomi composti, molecole) di un volume d'idrogeno.

Tale era l'espressione che Berzelius dava circa il 1818 al-

l'ipotesi atomica ch'egli basava da una parte sulle proporzioni chimiche, e dall'altra parte sopra un particolare concetto della legge dei volumi. Questo concetto non era felicissimo. Senza parlare della difficoltà che v'era di imporre lo stesso nome di atomi alle ultime particelle indivisibili dei corpi semplici ed alle molecole dei corpi composti, confusione che Avogadro ed Ampère seppero evitare, Berzelius ha introdotto a quell'epoca, nel linguaggio scientifico, una formola che vi si è mantenuta lungo tempo e che noi dobbiamo considerare oggidì come erronea, cioè la proposizione che volumi eguali dei gas semplici contengono lo stesso numero di atomi. Noi dovremo ritornare sopra questo punto. Qui dobbiamo far spiccare l'influenza che le scoperte di Gay-Lussac esercitarono sulla mente di Berzelius, in questo tentativo di fusione tra l'ipotesi degli atomi ed i fatti relativi alle combinazioni gasose. Cosa rimarchevole, nè Dalton, nè Gay-Lussac diedero il loro assenso alle vedute del chimico svedese. L'autore della teoria atomica manteneva, con ostinazione, la sua prima idea di non dedurre i pesi atomici se non dai rapporti ponderali degli elementi nelle combinazioni. Quanto a Gay-Lussac, egli si chiudeva nelle conseguenze immediate della sua scoperta, non senza, in certi casi, forzarle alquanto, con delle ipotesi sul modo di condensazione degli elementi gasosi nelle combinazioni. Berzelius e Gay-Lussac esprimevano la composizione dei corpi in volumi, ammettendo il primo, che i pesi relativi di questi volumi rappresentano gli atomi, mentre Gay-Lussac si rifiutava nel vedere in questi pesi altro che dei « rapporti » ponderali e divideva piuttosto le vedute di Davy. Quest'ultimo, egualmente lontano dalle idee del suo dottissimo compatriotta e dal pensiero di completarle colle

scoperte del nostro, si atteneva strettamente ai fatti stabiliti e limitavasi alla considerazione dei « numeri proporzionali. » Dopo i felici, ma ignorati tentativi, di Avogadro e di Ampère, dopo l'inutile sforzo di Berzelius, il concetto di Dalton sarebbe stato condannato alla sterilità ed all'oblio, se alla stessa epoca di cui è parola, nuove scoperte e nuove idee non ne avessero richiamata l'attenzione. Vogliamo dire dell'ipotesi di Prout, della scoperta della legge dei calori specifici e dell'isomorfismo.

CAPITOLO III.

IPOTESI DI PROUT — LEGGE DEI CALORI SPECIFICI ISOMORFISMO.

DULONG E PETIT — MITSCHERLICH.

I.

ɔordiamo dapprima l'ipotesi di Prout, che se dal nostro
ɔ di vista offre minore importanza, è però anteriore
importanti scoperte testè menzionate.
ınonimo autore di una memoria che apparve nel 1815 [1],
relazioni tra le densità dei corpi allo stato gasoso ed
ıi degli atomi, cercò di provare che le densità dell'os-
ıo, dell'azoto, del cloro, sono dei multipli, per numeri
ri, di quella dell'idrogeno, e che i pesi atomici di un
› numero di elementi sono similmente dei multipli, per
eri intieri, di quello dell'idrogeno. Tra questi elementi
'avano alcuni metalli il cui peso atomico era stato de-

[1] *Annals of Philosophy*. Vol. VII, p. 111.

tempo, il numero dei volumi di materia primordiale che sarebbero condensati in un sol volume di un dato elemento, ed il peso di questo volume, espresso da un numero intiero, rappresenterebbe il peso atomico dell'elemento.

Le determinazioni dei pesi atomici, ed anche quelle delle densità gasose erano troppo poco esatte, all'epoca di cui si parla, perchè l'ipotesi di Prout potesse essere presa in seria considerazione. Era una presunzione. È noto ch'essa venne ripresa in questi ultimi tempi, con molta autorità, da Dumas [1]. Ma le determinazioni esatte che Stas ha fatte, di alcuni pesi atomici, segnatamente di quelli del cloro, del potassio, del sodio, dell'argento, confermando o rettificando leggermente le cifre ottenute prima da Marignac, hanno ridotto al nulla la celebre ipotesi di cui si tratta. Ed è inutilmente che si prova di rafforzarla, scegliendo per unità, non il peso atomico dell' idrogeno, ma la metà od il quarto di questo peso. Vi sono dei pesi atomici esattamente determinati, in particolare quello del potassio, che non appariscono siccome un multiplo delle frazioni 0,50 od anche 0,25. Che se mantenendo ora, l'idea di una materia primordiale i cui sotto-atomi si aggrupperebbero in numero più o meno considerevole per formare gli atomi chimici dell'idrogeno e dei

[1] Dumas fece all'Accademia delle Scienze di Parigi (seduta del 1[illegible] gennaio 1878) una comunicazione relativa ai pesi atomici, discutendo l'errore che potè risultare nella determinazione del peso atomico dell'argento, per la proprietà che l'argento metallico possiede di ritenere circa 2 millesimi d'ossigeno, quando si trascura di depurarnelo scaldandolo nel vuoto a 600°. Dumas mantiene il numero 108 ch' egli aveva anteriormente adottato. Egli fa notare che altri pesi atomici, segnalati siccome eccezioni all'ipotesi di Prout, rientrerebbero forse nella regola, se nelle pesate si tenesse conto delle cause di errori analoghi a quelli ch'egli ha segnalati per l'argento.

proporzionali ai pesi atomici. Le loro osservazioni sono riassunte nella tabella seguente:

Calori specifici.		Pesi relativi degli atomi. [1]	Prodotti del peso di ciascun atomo per la corrispondente capacità.
Bismuto	0,0288	13,30	0,3830
Piombo	0,0293	12,95	0,3794
Oro	0,0298	12,43	0,3701
Platino	0,0314	11,16	0,3740
Stagno	0,0514	7,35	0,3879
Argento	0,0557	6,75	0,3759
Zinco	0,0927	4,03	0,3736
Tellurio	0,0912	4,03	0,3675
Nickel	0,1035	3,69	0,3819
Ferro	0,1100	3,392	0,3731
Cobalto	0,1498	2,46	0,3685
Solfo	0,1880	2,011	0,3780

Questa tabella conteneva parecchie cifre erronee che furono rettificate da Regnault. Cosi, i calori specifici attribuiti al tellurio ed al cobalto, erano assai troppo elevati. Al contrario, i pesi atomici adottati per questi corpi erano troppo deboli.

Se si fa astrazione di queste inesattezze che scompariranno più tardi, si osserva che i pesi atomici adottati da Dulong e Petit, per un gran numero di metalli differiscono sensibilmente da quelli che Berzelius ammetteva alla stessa epoca. Quelli dello zinco, del ferro, del nickel, del rame, del piombo, dello stagno, dell'oro, del tellurio, erano la metà di quelli che Berzelius attribuiva agli stessi metalli nei loro

[1] Riferiti a quello dell'ossigeno preso per unità. Basta quindi moltiplicare questi numeri per 100 per poterli paragonare ai pesi atomici di Berzelius, dati alla pag. 59.

principali ossidi, ch'egli a torto considerava allora come biossidi [1]. Ma Dumas e Petit fanno giustamente osservare che il metodo ordinario per la determinazione dei pesi atomici, dietro le proporzioni chimiche, lasciava spesso la scelta tra parecchi numeri. « V'ha sempre, » essi dicono, « qualcosa di arbitrario nella fissazione del peso specifico delle molecole elementari (pesi atomici); ma l'indeterminatezza non cade tutt'al più che sopra due o tre numeri che hanno tra loro i rapporti più semplici. » In questo caso, conviene preferire il numero che soddisfa alla legge dei calori specifici. D'altronde, le determinazioni alle quali si sono fermati Dulong e Petit, s'accordano colle analogie chimiche meglio stabilite. « Ma la sola ispezione dei numeri ottenuti, « dà luogo ad un ravvicinamento troppo rimarchevole per « la sua semplicità, per non riconoscervi immediatamente « l'esistenza di una legge fisica, suscettibile di essere ge- « neralizzata ed estesa a tutte le sostanze elementari. In- « fatti, i prodotti di cui si tratta e che esprimono le capacità « degli atomi, di diversa natura, si avvicinano talmente da « essere eguali tra loro, che è impossibile che le differenze « leggerissime che vi si rimarcano non dipendano da errori « inevitabili, sia nella misura delle capacità, sia nelle ana- « lisi chimiche. » Questo apprezzamento era giusto: gli errori furono corretti e le eccezioni una ad una scomparvero. Ma perciò fu necessario che i grandi lavori intrapresi da Regnault, dal 1840 in poi, sui calori specifici, fossero com-

[1] Se ai pesi atomici doppi di Berzelius si sostituiscono quelli che Dulong e Petit avevano dedotti dai calori specifici, le formole di Berzelius ZnO^2, FeO^2, NiO^2, CuO^2, PbO^2, SnO^2, AuO^2, diventano ZnO, FeO, NiO, CuO, PbO, SnO, AuO. Queste sono le vere, Berzelius non tarderà a riconoscerlo.

pletati in alcuni punti, e nol furono che assai recentemente. Bisognò inoltre che il sistema dei pesi atomici fosse riformato, e questa riforma si compì successivamente e gradatamente.

Dulong e Petit riconobbero l'importanza della loro scoperta, e non l'hanno esagerata. Essi hanno posto in luce una gran legge della natura, e l'hanno espressa sotto una forma penetrante, dicendo « che gli atomi di tutti i corpi semplici hanno esattamente la stessa capacità pel calore. » Quale risalto impartiva questo semplice enunciato all'idea degli atomi, dedotta dapprincipio da considerazioni puramente chimiche! Ecco una relazione fisica tra gli atomi, che veniva ad aggiungersi ad un'altra relazione fisica, quella che esiste tra la densità dei corpi gasosi ed i pesi delle loro ultime particelle. Ma per l'una e l'altra relazione si doveva trovare la vera formola. Dulong e Petit l'hanno trovata di primo acchito in ciò che concerne i calori specifici degli atomi; Berzelius era stato meno felice, volendo definire i volumi che quest'ultimi occupano nei gas.

III.

In quel tempo si compivano grandi cose, e la feconda scoperta in questione è stata seguita davvicino da un'altra scoperta, che ha esercitato una manifesta influenza sullo sviluppo delle teorie chimiche. Nel mese di dicembre del 1819, E. Mitscherlich fece conoscere l'*isomorfismo*. Le ricerche ch'egli aveva intraprese sui fosfati e gli arseniati furono l'occasione della sua scoperta. Egli stabilisce dapprima che questi sali presentano una composizione analoga, se si rap-

presenta questa composizione in « proporzioni », attribuendo all'acido fosforico una proporzione di fosforo e cinque proporzioni di ossigeno, ed all'acido arsenico una proporzione d'arsenico e cinque proporzioni di ossigeno. Ciò posto, egli riconobbe inoltre che i fosfati e gli arseniati della stessa base, combinati colla stessa quantità di acqua di cristallizzazione, posseggono la stessa forma cristallina. V'ha dunque, ed è in ciò che consiste la scoperta, correlazione tra l'analogia di composizione e l'identità di forma cristallina. Dopo avere stabilito questa correlazione pei sali della stessa base formati da due acidi differenti, Mitscherlich la riscontrò nei sali analoghi formati dallo stesso acido unito con basi diverse. Così la potassa e l'ammoniaca da una parte, la barite, la stronziana e l'ossido di piombo, dall'altra, formano cogli stessi acidi dei sali di composizione analoga e di forma cristallina identica. La stessa somiglianza di forme esiste pei carbonati di calce, di ferro, di zinco, di manganese. A questi primi esempi, Mitscherlich altri in seguito ne aggiunse. Egli fa notare l'identità delle forme cristalline di certi solfati della serie magnesiaca, che cristallizzano colla stessa quantità di acqua, come i solfati ortorombici di magnesia, di zinco, di nickel; i solfati clinorombici di ferro e di cobalto. E i leggeri errori che trascorsero in queste prime determinazioni, ebbero almeno il vantaggio di fortificare la sua confidenza. S'egli crede di poter affermare che le diverse forme del solfato di ferro e del solfato di zinco, si devono ad una differenza nelle quantità di acqua di cristallizzazione (ciò che è inesatto), egli dimostra che nella magnesite e nella gahnite, che appartengono al gruppo degli spinelli, gli ossidi ferroso e zincico, formano, coll'ossido ferrico, delle combinazioni isomorfe; egli prepara l'allume

di ferro e dimostra il suo isomorfismo coll'allume ordinario, ecc.

Il primo enunciato della legge dell'isomorfismo, che consiste nel dire che acidi di composizione analoga o basi di composizione analoga formano, i primi colla stessa base, gli altri collo stesso acido, dei sali di forma cristallina identica, questo enunciato non era assolutamente esatto. Mitscherlich più tardi lo riconobbe. La sua scoperta del *dimorfismo* gli rivelò questo fatto, che una sola e stessa sostanza può cristallizzare sotto due forme diverse. Può dunque avvenire ancora che due sostanze diverse, ma di composizione analoga, possono cristallizzare sotto due forme differenti.

Fatti di questo genere, che fanno eccezione alla legge, possono ravvicinarsi ai casi di dimorfismo. Mitscherlich riconobbe altresì che sostanze veramente isomorfe, cioè che si possono mescolare e rimpiazzarsi in qualsiasi quantità, in un solo e medesimo cristallo, non presentano sempre, nei loro cristalli isolati, una perfetta identità, potendo il numero ed il valore delle facce e degli angoli provare delle piccole variazioni, sebbene la forma generale dei cristalli sia la stessa.

Tal'è la scoperta di Mitscherlich. Quale influenza essa abbia esercitato sullo sviluppo della teoria atomica, è quello che ci resta da stabilire.

Lo stesso Mitscherlich riconobbe, nella sua prima memoria, che la concordanza di proprietà in combinazioni di composizione analoga ed avente la stessa forma, difficilmente si può attribuire alla identità di cristallizzazione, ma se ne doveva cercare la spiegazione in una causa prima e profonda, che tiene sotto la sua dipendenza, da una parte,

il fatto della combinazione secondo gli stessi « volumi » (o atomi) e, dall'altra, la rassomiglianza dei cristalli. Questa causa prima è la struttura atomica dei corpi. Una costituzione atomica simile, determina non solo l'analogia delle proprietà chimiche, ma altresì la somiglianza delle forme fisiche.

Così Mitscherlich si dichiara partigiano delle idee di Berzelius, sulla costituzione dei corpi. Sull'esempio del chimico svedese, egli l'esprime dapprima in « volumi » e più tardi in atomi. La memoria inserita negli *Annales de chimie et de physique* (1821). porta questo titolo significativo: « *Sulla identità della forma cristallina in diverse sostanze, e sulla relazione che esiste tra questa forma ed il numero degli atomi elementari nei cristalli.* » Abbiamo già ricordate le restrizioni che Mitscherlich dovette apportare alla sua prima idea. Un lavoro presentato nel 1821 all'Accademia di Stoccolma ha per oggetto di precisarle. Egli vi pone le seguenti questioni. Le combinazioni che formano diversi elementi collo stesso numero di atomi di uno o di più altri elementi, posseggono la stessa forma cristallina? L'identità della forma cristallina è dessa soltanto determinata dal *numero* degli atomi, e questa forma è indipendente dalla natura chimica degli elementi?

Le risposte a queste questioni non sono più così assolute che nel principio. Perchè la forma si conservi la stessa nei composti analoghi, è necessario che gli elementi che si rimpiazzano siano isomorfi tra loro, come il fosforo e l'arsenico, come il bario, lo stronzio ed il piombo. Avendo riconosciuto inoltre, che alcuni sali, come il fosfato acido di soda, possono cristallizzare sotto forme differenti, sebbene posseggano, in entrambi i casi, una composizione identica,

egli attribuisce questo dimorfismo ad un ordinamento diverso degli atomi. Come si vede, l'idea che i composti chimici sono formati di *atomi* e che il numero e l'ordinamento di questi *atomi* esercitano una influenza sulla forma fisica dei cristalli, aveva preso radice nella sua mente. E questa idea è naturale, sebbene riposi sopra di un paragone i cui termini si sottraggono ai nostri sensi. Un cristallo è come un edifizio di forma determinata. Noi lo vediamo nascere, crescere, modificarsi. Non è egli naturale il supporre che questa forma è dovuta alla riunione, all'ordinamento di materiali, che sono gli atomi?

Non nego che sia quella una immagine, e noi riportiamo all'edifizio molecolare, costruendolo con questi materiali invisibili, la nozione di un monumento di umana architettura, che si innalza davanti a' nostri occhi pezzo per pezzo. Ma questa immagine offre io non so qualcosa che soddisfa, e questo linguaggio figurato passò di primo getto nelle nostre descrizioni e dimostrazioni di ogni giorno.

Checchè ne sia, l'ipotesi atomica ha evidentemente esercitata un'influenza sul concetto di Mitscherlich e sul modo col quale egli ha formolato la sua scoperta. Lo stesso numero di atomi elementari, egli diceva, combinati nella stessa maniera, genera la stessa forma cristallina, e questa forma è indipendente dalla natura chimica degli atomi e determinata unicamente dal loro numero e dal loro ordinamento. Ad onta delle necessarie restrizioni e delle constatate eccezioni, una legge così grande non lasciava di portare, alla sua volta, un valido appoggio all'ipotesi atomica, che all'enunciato di questa legge aveva prestato dei termini così precisi e semplici.

IV.

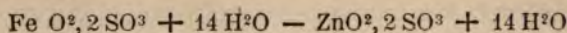
Ma non è qui tutto; la scoperta di Mitscherlich è stata l'occasione di importanti cambiamenti da Berzelius introdotti nel sistema dei pesi atomici ch'egli aveva stabilito nel 1813 e nella notazione che ne deriva.

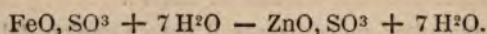
Egli aveva altra volta fissato il peso atomico del cromo e del ferro, attribuendo all'acido cromico la composizione CrO^6 e all'ossido ferrico la composizione FeO^3. Egli scinde ora il peso atomico del cromo, attribuendo all'acido cromico la formola CrO^3 che ne fa l'analogo dell'acido solforico anidro SO^3. D'allora, l'ossido di cromo assume la composizione Cr^2O^3, ed in ragione del riconosciuto isomorfismo tra l'ossido di cromo e l'ossido ferrico (allume di cromo e allume di ferro), quest'ultimo ossido diventa Fe^2O^3 e l'ossido ferroso FeO. In questo modo trovossi rettificata un'antica opinione di Berzelius, che Dalton, d'altronde, non aveva mai condivisa, che cioè, un composto binario, vale a dire un composto di due elementi, doveva sempre contenere un *solo* atomo dell'uno o dell'altro elemento. L'esistenza dei sesquiossidi R^2O^3 era finalmente ammessa.

Ma lo sdoppiamento dei pesi atomici del cromo e del ferro trascinava seco altri cambiamenti.

Le analogie chimiche e l'isomorfismo dell'ossido ferroso, $Fe\,O$, colla calce, la magnesia, l'ossido di zinco, comandavano di attribuire a questi ossidi ed alle basi potenti, in generale, la composizione di protossidi $R\,O$ e conseguentemente di scindere i pesi atomici di un gran numero di metalli, come avevano già fatto Wollaston, Dulong e Petit.

(Vedi p. 50). Le antiche formole dei solfati di ferro e di zinco

$$Fe\,O^2, 2\,SO^3 + 14\,H^2O - ZnO^2, 2\,SO^3 + 14\,H^2O$$

diventavano quindi

$$FeO, SO^3 + 7\,H^2O - ZnO, SO^3 + 7\,H^2O.$$

I pesi atomici così sdoppiati si accordavano d'altronde colla legge dei calori specifici. Berzelius lo fa notare, e prende oramai per guida nella fissazione dei pesi atomici, tre principi che si prestano un mutuo appoggio.

1.° *La legge dei volumi.* Egli mantiene fermamente la proposizione che aveva emessa prima: cioè, che volumi eguali di gas semplici contengono un numero eguale di atomi. Proposizione scossa dalle esperienze di Dumas e di Mitscherlich.

2.° *La legge di Dulong e Petit.* Essa soffre per verità alcune eccezioni, ma riesce di un grande aiuto in un certo numero di casi, come mezzo di prova. Le esperienze di Regnault faranno scomparire più tardi alcune di queste eccezioni. Le ultime svaniranno in presenza di recentissime ricerche.

3.° *La legge dell'isomorfismo.* Abbiamo veduto nelle pagine precedenti il partito che Berzelius ne ha tratto per stabilire i pesi atomici.

Diamo qui l'elenco dei pesi atomici che il grande chimico svedese ha pubblicato nel 1826 e che ha ripubblicato senza cambiamenti nel 1835.

I pesi atomici di Berzelius sono riferiti a 100 di ossigeno. Dividendo i' numeri che esprimono questi pesi atomici per 6,2398, peso atomico dell'idrogeno, si ottengono i numeri inscritti nell'ultima colonna e che sono riferiti all'idrogeno preso per unità. Il confronto di questi numeri con quelli oggidì adottati, e che vengono indicati più oltre, dà luogo a due importanti considerazioni.

Ecco la prima: il sistema dei pesi atomici ai quali s'era fermato Berzelius, è vicinissimo al nostro. Indipendentemente da alcune modificazioni recatevi [1] e che non toccano i principi direttivi e la fisonomia dell' insieme, non si constata tra i due sistemi che una sola differenza importante. Essa si riferisce ai pesi atomici dei metalli alcalini e dell'argento che sono due volte più forti di quelli che le analogie chimiche e la legge di Dulong e Petit ci comandano di adottare oggidì. Dovremo ritornare su questo punto.

La sua seconda osservazione è la seguente: esaminando i numeri di Berzelius si è colpiti del loro grado di esattezza. La più parte di questi numeri non differiscono che di alcuni decimali da quelli che noi consideriamo come i veri. Tal'è il risultato dell'immenso lavoro intrapreso dall'illustre chimico svedese per la fissazione o la revisione dei pesi atomici. È un monumento durevole ch'egli ha innalzato alla scienza ed alla sua propria gloria.

E tuttavia, Berzelius non riuscì mai a far adottare da tutti i chimici il suo sistema di pesi atomici. Voci dissidenti si fecero sempre udire. Dopo Dalton e Thomson, Gay-Lussac e Wollaston si attennero ai pesi atomici tratti dalla sola considerazione delle quantità equivalenti che entrano

[1] Fra gli altri, i pesi atomici dell'uranio, del silicio, ecc.

in combinazione. Gmelin adottò le stesse idee, nelle varie edizioni della sua classica opera, e molto contribuì a far adottare la notazione in equivalenti.

A tutti questi oppositori, Berzelius fece una concessione. Egli introdusse la nozione degli atomi doppi e l'applicò ad alcuni gas, come l'idrogeno, l'azoto, il cloro, il bromo, l'iodio, i cui pesi atomici non erano che la metà di quelli ammessi da altri chimici. Questi atomi doppi dovevano entrare in combinazione due a due e ciascuna coppia d'atomi rappresentava precisamente ciò che altri chiamavano « la proporzione » o « l'equivalente. » L'acqua era dunque formata di un doppio atomo d'idrogeno unito con un atomo di ossigeno, e questa combinazione era rappresentata dal simbolo HO. L'acido cloridrico e l'ammoniaca erano formati, il primo, di un doppio atomo d'idrogeno unito con un doppio atomo di cloro, il secondo, di un doppio atomo di azoto unito con 3 atomi doppi di idrogeno. Le formole HO, HCl, H^3Az erano in realtà equivalenti alle formole H^2O, H^2Cl^2, H^6Az^2, ma richiamavano la notazione HO, HCl, H^3Az adoperata da Gmelin ed altri. Era fare un passo indietro. Ammettendo gli atomi doppi, Berzelius raddoppiava inutilmente un certo numero di formole, e se si può ammettere che le formole H^2O, H^2Cl^2 rappresentano, da un certo punto di vista, quantità equivalenti di acqua e di acido cloridrico, non è meno vero che queste formole non rappresentano le vere grandezze molecolari. Gerhardt mostrerà più tardi che se una molecola di acqua, occupante due volumi di vapore, è rappresentata dalla formola H^2O, una molecola di acido cloridrico occupante 2 volumi di vapore, dev'essere rappresentata dalla formola HCl, ed una molecola d'ammoniaca da H^3Az. È vero che la formola H^2Cl^2 corrisponde alle

più elevata. Havvi là, come si vede, una ben constatata eccezione, o per meglio dire, una manifesta contraddizione tra i fatti ed i principi ammessi da Berzelius. A quella non tarderanno ad aggiungersi altre eccezioni. Le densità del vapore di solfo e di fosforo determinate da Dumas nel 1832, si trovarono la prima, tre volte, la seconda, due volte più grande di quella indicata dalla teoria. Le considerazioni d'ordine chimico fecero attribuire all'idrogeno solforato ed all'acido solforico una composizione espressa dalle formole $H^2 S; S O^3$. Secondo queste formole, i rapporti tra i pesi atomici dello solfo, dell'idrogeno e dell'ossigeno sono espresse dai numeri 32 : 1 : 16, e le densità dovrebbero essere nello stesso rapporto. Ora, la densità del vapore di solfo determinata verso i 560°, è di 96, se la si riferisce a quella dell'idrogeno. Dietro questa densità, ciò che pesa 32 nella molecola d'idrogeno solforato, non rappresenterebbe un atomo di solfo, ma $1/3$ di atomo e la formola dell'idrogeno solforato, espressa in conformità alla legge dei volumi, sarebbe $H^2 S^{1/3}$, il che è inammissibile.

Secondo le formole adottate per l'idrogeno fosforato PH^3 e l'acido fosforico $P^2 O^5$, i rapporti tra i pesi atomici del fosforo, dell'idrogeno e dell'ossigeno, sono tra loro come i numeri 31, 4 : 1 : 16. Ora, la densità del vapore di fosforo è eguale a $2 \times 31,4 = 62,8$. Se dunque la densità del vapore di solfo è tre volte maggiore di quella che lo indicherebbero le previsioni teoriche, quella del fosforo è due volte troppo forte. Lo stesso dicasi di quella dell'arsenico, come risulta da una esperienza di Mitscherlich, che venne d'altronde confermata nel 1833, dai risultati ottenuti da Dumas per rapporto al vapore del mercurio, dello solfo e del fosforo.

Era quella una seria difficoltà. Per uscirne, si richiedeva di due cose, una, o conservare il principio dell'eguaglianza dei numeri di atomi in volumi eguali dei vapori, e decidersi ad attribuire dei pesi atomici conformi alle densità dei vapori, ma poco probabili, al mercurio, allo solfo, al fosforo ed all'arsenico, e conseguentemente assegnare ai loro composti le formole impossibili $Hg^{2}/_{9}O$; $H^{2}S^{1}/_{3}$; $H^{3}P^{1}/_{2}$; oppure diventava necessario sacrificare il principio di cui si tratta, onde potere adottare i pesi atomici indicati dalle analogie chimiche e la legge dei calori specifici. I pesi atomici del mercurio, dello solfo, del fosforo e dell'arsenico, diventano in allora 202; 32; 31,4; 75, se si rapportano all'idrogeno $=1$, e le formole precedenti diventano HgO; $H^{2}S$; $H^{3}P$; $H^{3}As$.

I chimici si sono appigliati a quest'ultimo partito, non volendo, con ragione, misconoscere le analogie chimiche meglio riconosciute. Ma l'adozione dei pesi atomici in discorso, trae seco le seguenti conseguenze:

1.° Il vapore di mercurio, che è due volte più leggero di quello che dovrebbe essere dietro il peso atomico del mercurio, contiene evidentemente un numero di atomi due volte minore, di un egual volume di idrogeno.

2.° Il vapore di solfo, che è, a 500°, tre volte più denso di quello che dovrebbe essere dietro il peso atomico dello solfo, contiene, a questa temperatura, evidentemente tre volte più atomi di un eguale volume d'idrogeno.

3.° I vapori di fosforo e d'arsenico, che sono due volte più densi che non dovrebbero essere dietro i pesi atomici del fosforo e dell'arsenico, contengono evidentemente un numero di atomi due volte maggiore di un egual volume di idrogeno.

La costituzione atomica dei gas e dei vapori semplici non è quindi la stessa, come Berzelius aveva per lungo tempo creduto. Se si paragonano i gas o i vapori semplici, perciò che riguarda il numero di atomi ch'essi contengono, col vapore di mercurio che ne contiene meno, si dirà che quest'ultimo contenendo sotto un dato volume, un atomo, l'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto, il cloro, il bromo, l'iodio, ne contengono 2, il fosforo e l'arsenico ne contengono 4, lo solfo, a 500°, ne contiene 6. Per determinare questi rapporti tra gli atomi sparsi in volumi eguali di gas o vapori, basta dividere la densità di questi gas e vapori pel peso atomico corrispondente. In questo modo si ottengono i seguenti risultati:

	Densità riferite all' idrogeno.	Pesi atomici.	Quozienti delle densità pei pesi atomici.	Numero di atomi nell'unità di volume. Numero di atomi in 2 volumi.
Mercurio . . .	101	202	0,5	1
Idrogeno . . .	1	1	1	2
Ossigeno . . .	16	16	1	2
Azoto	14	14	1	2
Cloro	35,5	35,5	1	2
Bromo	80	80	1	2
Iodio.	127	127	1	2
Fosforo. . . .	62,8	31,4	2	4
Arsenico . . .	150	75	2	4
Solfo a 500° . .	96	32	3	6

Si potrebbero quindi distinguere dei gas monoatomici, diatomici, tetratomici, esatomici. Gmelin ha già introdotto nella scienza una simile distinzione, divenuta oggidì assai importante. Egli ci dà, alla pagina 54 del primo volume della 4ª edizione del suo trattato, una tabella analoga alla precedente, con alcune varianti dovute alla differenza dei

pesi atomici. Quelli che figurano nel nostro specchio sono i pesi atomici di Berzelius (vedi pag. 59) che noi ancora accettiamo per gli elementi di cui è parola.

Non era cosi per Gmelin e per altri chimici che tosto seguirono il suo esempio. Come abbiamo già fatto notare, il primo si atteneva ai numeri proporzionali ch'egli designava, nelle prime edizioni del suo classico trattato, sotto il nome improprio di « *Mischungsgewichte* » e ch'egli riferiva, sull'esempio di Dalton, all'idrogeno preso per unità. Nella 4ª edizione della sua opera, fa ritorno alla denominazione di pesi atomici, ma i numeri ch'egli proponeva, altro non erano se non i numeri proporzionali od equivalenti.

II.

Il sistema degli equivalenti chimici e la notazione che ne deriva, vanno prevalendo poco a poco sul sistema dei pesi atomici e sulla notazione di Berzelius, e sono anco al presente preferiti da alcuni chimici francesi. Non sarà quindi inutile che si espongano i principi sui quali riposa questa notazione in equivalenti, ed in particolare di ricordare gli argomenti che Gmelin opponeva a Berzelius, nella questione che forma la base della discussione, cioè: i pesi atomici dell'idrogeno, dell'azoto, del fosforo, dell'arsenico, del cloro, del bromo, dell'iodio; che sono la metà dei numeri proporzionali od equivalenti.

1.° Questi pesi atomici sono dedotti dalle densità dei gas e si fondano sull'ipotesi che questi gas contengono, a volumi eguali, lo stesso numero di atomi. Ora, questa ipotesi è contraddetta dall'esperienza, perciò che riguarda i

di acido solforico saturano 111,8 p. di ossido di piombo contenente 8 di ossigeno (1 equivalente) e 103,8 p. di piombo (un equivalente). Conseguentemente, queste 40 parti rappresentano la somma degli equivalenti di ossigeno ($24 = 3 \times 8$) e di solfo (16); 16 è quindi l'equivalente dello solfo, essendo la formola dell'acido solforico SO^3. Qui la questione dell'equivalente è assai nettamente formolata, ad un dipresso nei termini in cui l'aveva fatto Dumas fino dal 1828 nel primo volume del suo celebre trattato di chimica applicata alle arti.

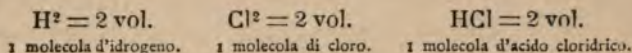
5.° Conviene attribuire le stesse formole alle combinazioni isomorfe, non che ai composti dello stesso ordine, che formano corpi semplici vicinissimi fra loro, come il cobalto ed il nickel.

Passiamo ad esaminare brevemente il valore di questi argomenti [1], riserbandoci di svolgerne nel capitolo seguente alcuni dei punti qui indicati.

1.° Gmelin ebbe ragione di far osservare che il principio posto da Berzelius, dell'eguaglianza del numero d'atomi in volumi eguali di gas o di vapore soffriva delle eccezioni, e che per conseguenza i pesi di volumi eguali non rappresentano sempre i pesi atomici. Ciò è accordato ed ammesso. Ma quando egli fa osservare che un volume di acido cloridrico non contiene che la metà del numero di atomi contenuto in un volume di cloro o di idrogeno, egli confonde evidentemente gli atomi colle molecole. Oggigiorno noi ammettiamo che volumi eguali di questi gas contengono lo stesso numero di molecole, e non torna inutile di

[1] Non si ha nulla da objettare all'ultimo principio (n.° 5) il quale è rispettato da tutte le notazioni.

far notare ch'essi contengono ancora lo stesso numero di atomi, come lo dimostrano le formole seguenti:

$H^2 = 2$ vol.	$Cl^2 = 2$ vol.	$HCl = 2$ vol.
1 molecola d'idrogeno.	1 molecola di cloro.	1 molecola d'acido cloridrico.

2.° Non è esatto il dire che i piccoli atomi di Berzelius non entrano in nessuna combinazione per numeri dispari. Se una molecola di acqua è rappresentata dalla formola $H^2 O = 2$ vol., una molecola d'acido cloridrico è rappresentata dalla formola $HCl = 2$ vol., ed una molecola di ammoniaca, dalla formola $H^3 Az = 2$ vol. Le formole doppie di Berzelius $H^2 Cl^2$ e $H^6 Az^2$ non rappresentavano le vere grandezze molecolari; esse erano due volte troppo elevate e conviene dividerle per due, come pel primo propose Gerhardt. I piccoli atomi di Berzelius $H = 6, 24$, $Cl = 223$, $Az = 88$, rappresentavano dunque i veri pesi atomici di questi elementi, per rapporti all'ossigeno $= 100$, e fra questi numeri passano esattamente gli stessi rapporti che tra i numeri 1; 35, 5; 14; 16, coi quali noi rappresentiamo oggidì i pesi atomici di questi elementi.

3.° È esatto il dire, che in generale gli atomi eterogenei si uniscono tra loro in rapporti semplicissimi. Possiamo constatare questo fatto, ogni volta che nel fissare i pesi atomici e nella costruzione delle formole, ci lasciamo guidare non solo dalle considerazioni chimiche, ma altresì dalle grandi leggi fisiche che abbiamo esposte; legge dei volumi, legge dei calori specifici, isomorfismo. Le considerazioni puramente chimiche potrebbero indurre in errore. Così, è inesatto il dire che le basi potenti devono sempre contenere *un* atomo di metallo ed *un* atomo di ossigeno.

La calce, la barite, la stronziana, l'ossido ramico, l'ossido mercurico, ecc., contengono è vero, un atomo di metallo ed un atomo di ossigeno; ma l'ossido d'argento, per esempio, contiene 2 atomi di argento per 1 atomo di ossigeno, essendo il peso atomico dell'argento, stabilito dalla legge dei calori specifici. Per ciò che riguarda l'ossido d'argento, si commette un errore, invocando l'analogia per ravvicinarlo agli ossidi precedenti, sotto il rapporto della sua costituzione atomica.

4.° Il principio dell'equivalenza invocato da Dalton, Wollaston, Gay-Lussac, Gmelin, onde stabilire gli equivalenti (che Dalton e Gmelin chiamavano pesi atomici) sarebbe eccellente se si potesse applicarlo rigorosamente tanto agli elementi che alle combinazioni. Ma noi sappiamo oggigiorno che tutti gli atomi non si equivalgono, e lo stesso è per le molecole e per le reazioni a cui prendono parte.

Gli atomi differiscono tra loro, pel loro valore di combinazione o di sostituzione, o come si dice per la loro *valenza;* le molecole pel loro stato di condensazione, le reazioni per la loro più o meno grande complessità. Come facemmo già notare per rapporto agli ossidi, riesce impossibile modellare tutto ciò collo stesso stampo.

Ritornando al punto preciso della discussione, non è possibile considerare siccome equivalenti, una molecola di acido nitrico ed una molecola di acido fosforico; e se in conformità alla regola indicata da Gmelin, 14 è l'equivalente dell'azoto per la ragione che l'azotato d'argento contiene per 108 d'argento, 14 di azoto; 10,5 dovrebbe essere l'equivalente del fosforo perchè è il peso del fosforo contenuto in una quantità di fosfato d'argento contenente 108 d'argento. Ora, tutti i chimici ammettono che l'equivalente

del fosforo è 31,5; ma in allora bisogna cessare dal considerare come equivalenti una molecola di acido nitrico ed una molecola d'acido fosforico, perchè la prima saturando una quantità d'ossido d'argento contenente 1 atomo d'argento, la seconda satura una quantità d'ossido d'argento che ne contiene 3. D fatti, la scoperta degli acidi polibasici ha posto in imbarazzo la teoria dell'equivalenza: ha mostrato che le molecole chimiche non sono equivalenti, come la legge dei volumi aveva dimostrato che non lo erano gli atomi. Del resto, Gmelin ne ha bene compreso la difficoltà, perchè egli fa menzione degli acidi polibasici come formanti una eccezione alla regola dell'equivalenza. Qualche volta si è detto, io non so perchè le eccezioni confermano la regola; nel caso presente esse si sono fatte così numerose e gravi, che l'hanno demolita. Altre scoperte vennero infatti ad aggiungersi alla scoperta degli acidi polibasici ed hanno completamente modificato le antiche idee sull'equivalenza delle molecole e delle reazioni. Ma non è questo il momento di sviluppare questo punto, e dobbiamo accontentarci, per ora, di aggiungere una osservazione che ci sembra importante.

Soli, Dalton e Gay-Lussac applicarono i vero principî nello stabilire gli equivalenti. Dalton attribuisce al fosforo il peso atomico 10,3: è la quantità di fosforo che si combina con 1 d'idrogeno; al carbonio, il peso atomico 4,3 (invece di 6): è la quantità di carbonio che si unisce con 1 di idrogeno per formare l'idrogeno carbonato. Gay-Lussac partiva da un altro punto di vista. Considerando come neutro il fosfato sodico ordinario, egli ammetteva in questo sale 1 equivalente di base e per conseguenza 1 equivalente di sodio. Esprimeva quindi la sua composizione colla for-

mola $PO^2 \, {}^1/_2 \, NaO + Aq$ [1] ed attribuiva al fosforo il numero proporzionale 15,7. La quantità di fosfato neutro di soda che è proporzionale od equivalente ad una molecola di azotato di soda AzO^5, NaO o d'argento AzO^5, AgO non deve contenere difatti, come questi, che un atomo di metallo.

Applicando gli stessi principi, egli scriveva l'ossido ferroso FeO e l'ossido ferrico $Fe \, {}^2/_3 \, O$.

Il solfato ferroso SO^3, FeO, era strettamente equivalente al solfato ferrico $SO^3, Fe \, {}^2/_3 \, O$.

Berzelius, al contrario, che si era finalmente deciso ad ammettere l'esistenza dei sequiossidi, insegnava che questi si uniscono con 3 atomi (molecole) d'acido. Egli rappresentava conseguentemente i solfati ferroso e ferrico colle formole SO^3, FeO e $3\,SO^3, Fe^2O^3$. Non è egli evidente che Berzelius era meno conseguente di Gay-Lussac, e che queste formole non rappresentano quantità equivalenti. Non è che per uno strano abuso di linguaggio, per non dire un vizio di ragionamento, che si possono considerare siccome equivalenti, una molecola di ossido ferrico che satura 3 molecole d'acido solforico, ed una molecola di ossido ferroso che ne satura soltanto una. Le formole analoghe a quelle dei solfati di sesquiossidi, dei fosfati e di molte altre combinazioni, che noi oggi designamo sotto il nome di poliatomiche, svelano dunque delle gravi inconseguenze nella notazione in equivalenti e bisogna pur scegliere fra tali in-

[1] A quell'epoca non si teneva calcolo alcuno dell'acqua basica. Gay-Lussac ha quindi involontariamente commesso un errore nello stabilire l'equivalente dell'acido fosforico. Difatti, le quantità di fosfato di soda e di azotato d'argento che entrano in reazione e che sono strettamente equivalenti, sono: 1/3 (PO^4Na^2H) e AzO^3Ag, e la quantità di fosforo che esiste in 1/3 (PO^4Na^2H) è 10, 4. È il numero di Dalton.

conseguenze, o l'inconveniente, ancora più nocivo, di snaturare le reazioni, riportandole a proporzioni strettamente equivalenti. Svilupperemo questo punto nel capitolo seguente.

La precedente discussione mostra bastantemente che le basi del sistema degli equivalenti chimici e della notazione che ne deriva, tali come Dalton, Wollaston, Davy, Gay-Lussac, Gmelin li avevano poste, sono troppo ristrette per sostenere l'edifizio ampliato della chimica. Il nostro attuale sistema di pesi atomici e la nostra notazione riposano sopra piu estese fondamenta. Per solidamente stabilirle, occorsero sforzi multipli che furono sostenuti con perseveranza pel lasso di trent'anni.

CAPITOLO V.

SISTEMA ATTUALE DEI PESI ATOMICI.

GERHARDT E LAURENT. — CANNIZZARO.

I.

La notazione in equivalenti, che era quella dei chimici inglesi e di Gay-Lussac, che Gmelin aveva adottata nel 1843, alla quale Liebig fece adesione verso il 1840, ha conquistato all'epoca di cui parliamo, il consenso quasi unanime dei chimici; si era colpiti dalle eccezioni che presentava la legge dei volumi, tale com'era allora interpretata, dalla inutile complicazione che il concetto degli atomi doppi di Berzelius aveva introdotta in un gran numero di formole, e contentavansi delle espressioni più semplici che la nozione degli equivalenti permetteva di dare alle combinazioni ed alle reazioni chimiche. La legge dei volumi era intieramente sacrificata. Gli equivalenti dell'idrogeno, dell'azoto, del cloro, ecc., corrispondevano a due volumi, mentre quello dell'ossigeno non ne formava che uno. Le formole dell'acqua, HO, dell'idrogeno solforato, HS, del protossido di azoto,

AzO, esprimevano due volumi; quelle dell'acido cloridrico, HCl, dell'ammoniaca, H^3Az, dell'idrogeno fosforato, PH^3, ne rappresentavano quattro.

Fu Gerhardt che segnalò pel primo queste inconseguenze e che richiamò l'attenzione sulla necessità di considerare come equivalenti, delle quantità di acqua, di ammoniaca, di acido cloridrico, ecc., corrispondenti a volumi eguali. Considerando l'acqua, H^2O, siccome formata di due atomi o volumi d'idrogeno ed occupante due volumi, se un atomo d'idrogeno occupa un volume, egli la paragona all'acido cloridrico, HCl, formato di un atomo o volume d'idrogeno, e di un atomo o volume di cloro, ed occupante 2 volumi, ed all'ammoniaca, AzH^3, formata di 1 atomo (volume) di azoto, e di 3 atomi (volumi) d'idrogeno ed occupante 2 volumi. Parimenti, le formole Az^2O, AzO, CO, CO^2, CH^4, C^2H^4, che corrispondono a due atomi, rappresentano le molecole (Gerhardt diceva ancora equivalenti), del protossido di azoto, del biossido di azoto, dell'ossido di carbonio, dell'acido carbonico, dell'idrogeno protocarbonato, dell'idrogeno bicarbonato. I pesi atomici che servono di base alle formole precedenti, sono ancora quelli di Berzelius, cioè: O = 100, H = 6,25, Az = 14, C = 75. Ma le formole dell'acido cloridrico, H^2Cl^2, dell'ammoniaca, Az^2H^6, dell'idrogeno protocarbonato, C^2H^8, dell'idrogeno bicarbonato, C^4H^8, adoperate da Berzelius, sono sdoppiate e riportate a rappresentare 2 volumi di vapore: quello è il vero progresso.

Non tornerà inutile rammentare le considerazioni che hanno condotto Gerhardt a proporre questa riforma della notazione di Berzelius.

Considerando una molecola d'acqua siccome formata di 2 atomi di idrogeno ed 1 atomo di ossigeno e l'acido car-

Ag=675,8, la formola precedente diventa $C^4H^6Ag^2O^4$, e nulla toglie di sdoppiare questa, poichè si deve ammettere che l'acido acetico monoidrato non contenga ne' suoi sali che un solo atomo di metallo. Le vere formole dell'acetato d'argento e dell'acido acetico sono dunque $C^2H^3AgO^2$ e $C^2H^4O^2$.

Donde la convenienza di sdoppiare i pesi atomici dei metalli? Per rendere i loro ossidi paragonabili all'acqua. Se questa è formata di due atomi d'idrogeno, è razionale l'attribuire ai protossidi una composizione analoga, e rappresentarli colla formola M^2O, invece di MO. L'ossido di potassio e di argento essendo dunque K^2O, Ag^2O, i pesi atomici del potassio e dell'argento, diventano 245; 687,5 [1], cioè la metà di quelli che loro attribuiva Berzelius, essendo i pesi atomici dell'idrogeno e dell'ossigeno 6,25 e 100. Applicando le stesse considerazioni agli altri protossidi, egli ha similmente ridotto a metà i pesi atomici dei metalli che essi contengono. Vedremo più oltre che in ciò egli è andato troppo in là. Ma il suo ragionamento era perfettamente corretto, per ciò che riguarda l'acetato d'argento, e nulla era più legittimo di questo sdoppiamento della formola dell'acido acetico, della quale egli ne ha mostrato pel primo l'inutile complicazione. E questo cambiamento ne richiese altri. È chiaro che i diversi acidi monobasici, come l'alcool ed i suoi congeneri, come gli eteri, gli amidi, ecc., devono essere rappresentati da formole che siano in armonia con quella dell'acido acetico. Donde una importante riforma nella notazione dei composti organici. E questa riforma si è estesa agli stessi composti minerali. Perchè

[1] Il numero 687,5 è dedotto da una determinazione di Erdmann e Marchand. — *Précis de Chimie organique*. T. I. p. 54.

Berzelius aveva rappresentato l'acido cloridrico colla formola H^2Cl^2? Perchè essendo 100 il peso atomico dell'ossigeno, questa quantità di acido cloridrico era necessaria per saturare una molecola di ossido d'argento, contenente 1351,6 d'argento e 100 di ossigeno. La formola H^2Cl^2 è quindi in armonia colle formole KCl^2, $AgCl^2$, $PbCl^2$, che rappresentano la composizione dei protocloruri. Ma sdoppiando i pesi atomici dei metalli, si danno a tutti questi cloruri, le formole più semplici HCl, KCl, AgCl, PbCl.

La riforma che Gerhardt ha introdotta nella notazione implicava alcune modificazioni nelle idee ricevute, risguardanti la costituzione dei sali. Ora, non si può più dire che una molecola d'acetato d'argento contiene una molecola di acido acetico anidro ed una molecola d'ossido d'argento, o che l'acido acetico idrato contiene una molecola d'acido anidro ed una molecola d'acqua. Le formole doppie si prestavano a queste interpretazioni; le formole semplici non possono più essere scompos'e a quel modo. Se $C^4H^6Ag^2O^4$, si può decomporre in $C^4H^6O^3 + Ag^2O$, e $C^4H^8O^4$ in $C^4H^6O^3 + H^2O$, non si potrebbero scindere le formole $C^2H^3AgO^2$ e $C^2H^4O^2$, in modo da estrarne dell'acido anidro e dell'ossido d'argento, o dell'acido anidro e dell'acqua. Ma i rapporti tra l'acido acetico e l'acetato d'argento non sono meno semplici, e sono definiti esattamente, se si dice che l'acetato d'argento è dell'acido acetico, nel quale un atomo d'idrogeno, che si chiama basico, può essere rimpiazzato da un atomo d'argento. La molecola di acido acetico appare quindi come un unico aggruppamento, nel quale un atomo d'idrogeno, che si chiama basico, può essere sostituito da un atomo di metallo, come, in un ordine di fatti differenti, gli altri tre atomi d'idrogeno possono essere rimpiazzati da 3 atomi di cloro.

Era quella un'importante conseguenza della notazione di Gerhardt, ed io credetti doverla segnalare di passaggio, perchè queste idee sulla natura dei sali furono opposte, da questa mente eletta, alle idee dualistiche e sono in armonia colla tesi che a quell'epoca sostenevano Dumas, Laurent ed i partigiani della teoria delle sostituzioni, cioè che le combinazioni chimiche formano un insieme, un tutto. Ciò che allora, forse impropriamente, si chiamava, il ***sistema unitario.***

Ma ritorniamo al nostro argomento. Ho nominato Laurent, ed io non posso passare sotto silenzio l'adesione che egli diede pel primo, al sistema dei pesi atomici ed alla notazione di Gerhardt. Credo utile ricordare altresì alcune delle idee ch'egli emise a quell'epoca, perchè si connettono con questa notazione.

Se l'ossido di potassio è formato di 2 atomi di potassio e di 1 atomo di ossigeno, la potassa caustica o idrato di potassa non dev'essere considerata come contenente gli elementi dell'ossido di potassio, più gli elementi dell'acqua. La sua molecola è da un lato paragonabile a quella dell'ossido di potassio, dall'altro a quella dell'acqua stessa, e deriva in certo qual modo da quest'ultima per la sostituzione di un atomo di potassio ad un atomo d'idrogeno.

Così, l'acqua, la potassa e l'ossido di potassio anidro, sono composti dello stesso ordine, contenenti tutti 1 solo atomo di ossigeno combinato, sia con 2 atomi d'idrogeno, sia con 2 atomi di potassio, sia con un atomo di potassio ed uno di idrogeno. Gli idrati metallici sono dunque dei composti dello stesso ordine degli ossidi, e non si può dire ch'essi contengono un ossido anidro, più dell'acqua. Ma esistono altresì degli idrati e degli ossidi organici, e se si ammette

nell'alcool e nell'etere l'esistenza del gruppo *etilo*, chiamato così da Berzelius, si scoprono tra l'acqua, l'alcool e l'etere, le stesse relazioni che passano tra l'acqua, la potassa e l'ossido di potassio. L'alcool diventa l'idrato di etilo, e l'etere, l'ossido di etilo. Le formole seguenti, nelle quali E rappresenta il gruppo etilo C^2H^5 mettono in evidenza queste analogie.

H^2O acqua	H^2O
KHO idrato di potassio	EtHO alcool
K^2O ossido di potassio	Et^2O etere.

Più tardi, questa bella generalizzazione, è stata estesa agli acidi da Gehrardt, che in quel mentre aveva fatta la scoperta dei cloruri d'acidi e degli acidi monobasici anidri. Essendo Ac Cl il cloruro d'acetilo paragonabile al cloruro di etilo Et Cl, ed all'acido cloridrico, si scoprono tra l'acido acetico e l'acido acetico anidro, delle relazioni dello stesso genere di quelle che esistono tra l'alcool e l'etere. I sali e gli eteri dell'acido acetico, Williamson lo mostrerà tra breve, possono aggiungersi a questa tavola sinottica, che deve diventare il punto di partenza di un celebre concetto, cioè: l'acido cloridrico e l'acqua considerati come *tipi*.

HCl acido cloridrico	H^2O acqua
EtCl cloruro d'etilo	AcHO acido acetico
AcCl cloruro d'acetilo	AcKO acetato di potassio
KCl cloruro di potassio	AcEtO etere acetico
	Ac^2O anidride acetica.

Queste vedute, che riassumono le scoperte di Williamson sulla eterificazione e quelle di Gerhardt sugli acidi anidri, prendono dalla nuova notazione la loro forma semplice e penetrante. Le molecole di tutti gli accennati corpi sono

paragonabili, alla condizione che si rappresentino, conformemente ai principi sviluppati da Gerhardt, mediante formole che esprimano le vere grandezze molecolari. Riesce importante il far notare che tutte queste formole corrispondono, pei composti volatili, a 2 volumi di vapore. « Noi sdoppiamo, egli dice, le formole organiche e minerali in modo da esprimere il loro *equivalente* con 2 volumi. » Equivalente è messo al posto di molecola, e si deduce dalla precedente proposizione la conseguenza che, le molecole dei composti gasosi o volatili sono sparse in egual numero, in volumi eguali di gas o di vapori. Ecco la tesi di Avogadro ed Ampère, che riappare sull' orizzonte, come una stella che ci dirige, dopo un lungo eclisse. E tuttavia non si può dire ch' essa sia stata, a quell' epoca almeno, per Gerhardt, una guida esclusiva. Le principali considerazioni ch' egli ha invocate, sono piuttosto d' ordine meramente chimico: sono quelle da noi summenzionate. Erano giuste, e si è trovato ch'esse concordavano con un'idea giusta del pari e che era caduta in dimenticanza. La distinzione tra due specie di piccole particelle, tra le molecole e gli atomi, che Avogadro ed Ampère avevano introdotta inutilmente nella scienza, che Dumas aveva tentato di far rivivere nella sua *Philosophie chimique*, questa distinzione era forse fatta nello spirito di Gerhardt, ma essa non appariva ancora nel suo linguaggio. La parola equivalente era sinonimo tanto del termine molecola, quanto delle parole atomo o volume. Ecco le parole testuali: « Dietro ciò, egli dice alla pagina 51 del suo *Précis de Chimie organique*, volumi, atomi, equivalenti, diventano sinonimi pei corpi semplici. E ne risulta altresì, che *le densità dei gas semplici sono proporzionali ai loro equivalenti.* » Que-

ste proposizioni non erano nuove, ma erano inesatte. Più tardi, questi errori scompaiono e la distinzione tra gli atomi e le molecole fa chiara mostra nel classico « *Traité de Chimie organique.* »

Il sistema di pesi atomici di Gerhardt, immediatamente adottato da Laurent, ha, poco a poco, conquistato il consenso di un gran numero di chimici. I suoi lavori sulla teoria dei tipi, la scoperta delle anidridi, e dei cloruri degli acidi grassi monobasici, avevano conferito all'autore una grande autorità, che se alla sua persona tornò di ben poco profitto, rimarrà però sempre unita al suo nome. La semplicità della nuova notazione offriva d'altronde una grande chiarezza alla esposizione dei nuovi fatti e delle nuove idee. In Inghilterra, Williamson, Odling, Brodie, Frankland, Hofmann, Gladstone, Roscoe ed altri, accettarono questa notazione. La giovane Scuola alemanna, a capo della quale Kekulé e Baeyer esordivano allora splendidamente, l'adottò per così dire di primo acchito, come fecero i chimici russi ed italiani sull'esempio di Zinin e Cannizzaro. In Francia, Chancel se n'era sempre servito, e lo stesso feci io nella memoria in cui esposi i miei lavori sui glicoli, nel 1858.

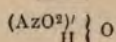
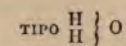
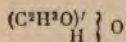
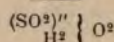
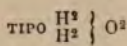
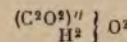
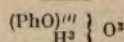
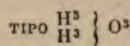
II.

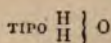
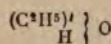
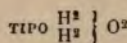
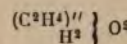
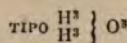
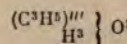
Tuttavia in quell'anno istesso vi fu introdotto un importante cambiamento. Cannizzaro ha proposto di raddoppiare nuovamente i pesi atomici di un gran numero di metalli. Ci resta da esporre i fatti ed indicare l'evoluzione delle idee che leggittimarono la riforma introdotta dall' illustre chimico italiano e sanzionata oggidì dal consenso quasi unanime dei chimici.

I pesi atomici di Gerhardt non erano dei veri equivalenti, e le molecole che occupano lo stesso volume allo stato gasoso non sono tutte combinazioni dello stesso grado o dello stesso ordine. Per modo che, Gerhardt riferirà più tardi queste combinazioni a tre diversi tipi, il tipo idrogeno o acido cloridrico, il tipo acqua, il tipo ammoniaca. Questa idea, che le molecole delle combinazioni chimiche differiscono tra loro per il loro tipo, cioè per il loro grado di complessità o pel loro modo di condensazione (ciò che d'altronde le scoperte di Gay Lussac avevano insegnato) e che, per conseguenza, le molecole appartenenti a diversi tipi non sono strettamente equivalenti, questa idea fa il suo corso nella scienza. Per verità, essa non era in allora intieramente nuova: dacchè si ammetteva l'esistenza dei sesquiossidi analoghi all'allumina ed all'ossido ferrico, si sapeva che la loro capacità di saturazione era tre volte più forte di quella dei protossidi: i sesquiossidi sono delle basi poliacide. D'altra parte, Graham aveva già fatta la grande scoperta degli acidi polibasici.

Ma bentosto altri fatti vennero ad aggiungersi ai precedenti, e si introdusse nella scienza, se non il fatto, almeno la nozione chiaramente definita delle combinazioni poliatomiche. E dapprima, i lavori di Berthelot sulla glicerina, lavori che fecero conoscere un numero grandissimo di importanti risultati, ai quali io credo di avere pel primo dato loro la vera interpretazione, nell'ordine di idee che ci occupa. Ricordiamo altresì i lavori di Berthelot sugli zuccheri e le mie proprie ricerche sui radicali e sui glicoli, ricerche nelle quali io mi sono sforzato di definire l'ufficio dei radicali nelle combinazioni poliatomiche.

Tutti questi radicali hanno introdotto nella scienza l'idea

che tutte le molecole chimiche non sono equivalenti fra loro, per ciò che riguarda la loro complessità molecolare o, come si diceva allora, « il grado di condensazione che vi affetta la materia [1]. » Per segnare le differenze ch'esse presentano sotto questo rapporto, si riferivano a tipi più o meno condensati. Così, per esempio, si rappresentavano colle formole seguenti la costituzione degli acidi nitrico, solforico, acetico, ossalico:

TIPO $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	TIPO $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	TIPO $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
$\left.\begin{matrix}(AzO^2)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Acido nitrico.	$\left.\begin{matrix}(SO^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Acido solforico.	$\left.\begin{matrix}(PhO)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ Acido fosforico.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Acido acetico.	$\left.\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Acido ossalico.	

Formole analoghe rappresentavano la costituzione e la crescente complessità delle molecole della potassa e dell'idrato ferrico, per esempio, quelle dell'alcool, del glicole e della glicerina.

TIPO $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	TIPO $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	TIPO $\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$
$\left.\begin{matrix}K''\\H\end{matrix}\right\}O$ Potassa.	»	$\left.\begin{matrix}Fe'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ Idrato ferrico.
$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Alcool.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$ Glicole.	$\left.\begin{matrix}(C^3H^5)'''\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$ Glicerina.

Queste formole tipiche avevano un vantaggio. Esse indicavano chiaramente il fatto che, non soltanto i radicali inorganici od organici, ma altresì gli stessi corpi sem-

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 303.

plici sono capaci di sostituirsi a 1, 2 o 3 atomi di idrogeno e differiscono conseguentemente pel loro valore di sostituzione. Si distinsero quindi dei radicali monoatomici, diatomici, triatomici, ecc. E siccome questi radicali non sono in qualche modo che i rappresentanti degli stessi elementi, così si estese a quest' ultimi la stessa distinzione. Più innanzi, svilupperemo questa idea, che il valore di combinazione o di sostituzione di cui sono dotati i radicali, è essenzialmente legato a quello degli elementi che contengono. Ma per ora contentiamoci di far osservare che nel quadro precedente esiste una lacuna tra la potassa che contiene del potassio monatomico e l' idrato ferrico che contiene del ferro triatomico [1]. Questa lacuna ha potuto essere largamente colmata, per merito di Cannizzaro. Questo chimico eminente ha raddoppiato i pesi atomici di un grande numero di metalli per metterli in armonia colla legge di Dulung e Petit e colla legge di Avogadro. Si considerarono quindi questi metalli come diatomici; i loro ossidi divennero RO. I loro idrati $\left.\begin{matrix} R'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$ corrispondevano agli idrati dei radicali diatomici, per esempio all'idrato etilenico o glicole, che figura nel quadro precedente. Non potrebbesi qui misconoscere l' influenza che esercitarono le scoperte della chimica organica e l' interpretazione che si diede loro, sui concetti generali della chimica ed anche sui progressi della chimica minerale. Ritorneremo sopra questo punto trattando della atomicità.

Intanto, ecco l'elenco dei pesi atomici oggidì adottati dalla

[1] La formola $\left.\begin{matrix} Fe''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$ proposta da Odling, esprime chiaramente questa idea del ferro triatomico. Fe''' vi tiene il posto di H^3 in 3 molecole di acqua $\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$.

più parte dei chimici. E perchè si possa giudicare dei cambiamenti che le nuove scoperte ed i progressi della teoria hanno successivamente introdotti nel sistema dei pesi atomici, abbiamo nella tabella seguente indicato con segni particolari i nomi dei corpi semplici. Quelli stampati in carattere *corsivo* rappresentano gli elementi ai quali Berzelius e Gerhardt avevano attribuito gli stessi pesi atomici, e li hanno conservati; quelli segnati con un asterisco hanno conservato i pesi atomici di Gerhardt; finalmente quelli senati con due asterischi, sono i metalli i cui pesi atomici erano stati sdoppiati da Gerhardt e di nuovo raddoppiati da Cannizzaro, questi numeri doppi essendo d'altronde quelli di Berzelius, (vedi pag. 59).

	Simboli.	Pesi atomici.
Idrogeno	H	1
—	—	—
Alluminio *	Al	27,5
Antimonio *	Sb	122
Argento *	Ag	108 [1]
Arsenico	As	74,9 (75)
Azoto	Az	14,044
Bario **	Ba	137,2
Bismuto **	Bi	210
Boro *	Bo	11
Bromo	Br	80
Cadmio **	Cd	111,6
Calcio **	Ca	39,9
Carbonio	C	12
Cesio	Ce	132,5
Cloro	Cl	35,5
Cromo	Cr	52,4

[1] Noi abbiamo conservato all'argento il peso atomico 108, fondandosi sopra una recente osservazione di Dumas; Stas aveva indicato il numero 107,93. I pesi atomici del cloro, del bromo e dell'iodio, trovandosi sotto la dipendenza di quello dell'argento, noi abbiamo parimenti conservato i numeri rotondi 35,5; 80; 127 pei loro pesi atomici.

	Simboli.	Pesi atomici.
Cobalto **	Co	58, 6
Didimio	Di	147 (?)
Erbio	Er	170, 6
Ferro **	Fe	55, 9
Fluoro	Fl	19, 1
Fosforo	P o Ph	31
Gallio	Ga	69, 9
Glucinio	G	9, 25
Indio	In	113, 4
Iodio	I	127
Iridio **	Ir	196, 7
Ittrio	Y	89, 6
Lantanio	La	92
Litio *	Li	7, 022
Magnesio **	Mg	24
Manganese **	Mn	51, 8
Mercurio **	Hg	200
Molibdeno **	Mo	95, 8
Nickel **	Ni	58, 6
Niobio	Nb	91
Oro **	Au	193, 2
Osmio **	Os	198, 6
Ossigeno	O	15, 96 (16)
Palladio **	Pd	103, 2
Platino **	Pt	196, 7
Piombo **	Pb	206, 4
Potassio *	K	39, 137
Rame **	Cu	63, 3
Rodio **	Rh	101, 2
Rubidio *	Rb	85, 2
Rutenio	Ru	103, 5
Selenio	Se	78
Silicio *	Si	28
Sodio *	Na	23, 043
Solfo	S	31, 98 (32)
Stagno **	Sn	117, 8
Strontio **	Sr	87, 2
Tallio	Tl	203, 6
Tantalio	Ta	182
Tellurio	Te	128
Titanio **	Ti	48
Torio	Th	233, 9
Tungsteno	W	181
Uranio	U	120
Vanadio	Va	51, 2
Zinco **	Zn	64, 9
Zirconio	Zr	90.

I limiti che ci siano imposti nella compilazione di questo scritto, non ci permettono di far menzione dei metodi che servirono a fissare, in ogni caso particolare, i pesi atomici inscritti nel quadro precedente. Noi rinviamo per questi particolari all'articolo « *pesi atomici* » del *Dictionnaire de chimie pure et appliquée.*

Si richiama specialmente l'attenzione del lettore sui metodi adoperati da Stas per la fissazione dei pesi atomici dell'ossigeno, dello solfo, del cloro, del bromo, dell'iodio, dell'azoto, del potassio, del sodio, del litio, dell'argento, i quali diedero dei risultati la cui esattezza non fu sorpassata. È doveroso che si renda un omaggio ben meritato ai lavori ed alle analisi di Marignac, e si associno i nomi dei due dotti sopracitati al nome illustre di Berzelius. Lasciando da parte la questione di chimica pratica testè menzionata, passiamo a trattare la discussione teorica, propria a giustificare questo nuovo sistema di pesi atomici.

Noi tenteremo di dimostrare che i pesi atomici indicati nella tabella precedente sono in armonia: 1° colla legge di Avogadro ed Ampère; 2° colla legge di Dulong e Petit; 3° colla legge dell'isomorfismo.

Mostreremo in seguito, in un capitolo speciale, che le proprietà fisiche e chimiche degli elementi sono sotto la dipendenza dei pesi atomici; proveremo infine che la notazione che deriva dal sistema attuale dei pesi atomici attribuisce alle combinazioni la loro vera grandezza molecolare, e permette di rappresentare esattamente le reazioni chimiche.

III.

IL NUOVO SISTEMA DI PESI ATOMICI SI FONDA SULLA LEGGE DEI VOLUMI ED È IN ARMONIA COLL'IPOTESI DI AVOGADRO ED AMPÈRE.

Si può enunciare nel modo seguente quella che generalmente si chiama la « legge di Avogadro ed Ampère: » *volumi eguali di gas o di vapori* [1] *contengono lo stesso numero di molecole.* In questo enunciato vi sono due cose: un insieme di fatti ed una ipotesi.

I fatti sono una conseguenza o piuttosto uno sviluppo delle leggi di Gay Lussac.

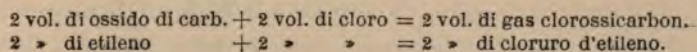
Gay Lussac ha dimostrato: 1° che i gas si combinano secondo rapporti volumetrici semplici; 2° che esiste un rapporto semplice tra il volume dei gas componenti e quello del prodotto della combinazione. A queste due leggi se ne può aggiungere una terza: esiste un rapporto semplicissimo tra i volumi di tutti i gas composti a quel modo formati, e l'*ipotesi* di *Avogadro* ed *Ampère* consiste nel dire che tutti questi gas composti occupano lo stesso volume, e che la materia così condensata, sotto lo stesso volume, rappresenta precisamente le ultime particelle dei corpi composti, cioè le molecole. Spieghiamoci.

2	vol.	di idrogeno	+ 1	vol.	di ossigeno	form.	2	vol.	di acqua.
2	»	di cloro	+ 1	»	»	»	2	»	di anidride ipoclorosa.
2	»	di azoto	+ 1	»	»	»	2	»	di protossido di azoto.
1	»	»	+ 1	»	»	»	2	»	di biossido di azoto.
1	»	di cloro	+ 1	»	di idrogeno	»	2	»	di acido cloridrico.
1	»	di azoto	+ 3	»	»	»	2	»	di ammoniaca.
1	»	di os. di car.	+ 1	»	di cloro	»	1	»	di gas clorossicarbon.
1	»	di etileno	+ 1	»	»	»	1	»	di cloruro di etileno.

[1] Presi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione.

Da questi esempi scaturiscono chiaramente (vedi pag. 32) le due leggi di Gay Lussac non che la terza legge dei volumi. Tra i volumi dei gas composti, esiste il rapporto semplicissimo 2:1. L'ipotesi di Avogadro ed Ampère consiste nel dire: questo rapporto è ancora più semplice, esso è 2:2, perchè la più piccola quantità o l'ultima particella di gas clorossicarbonico e di cloruro di etileno chè possa formarsi, non occupa 1 volume, bensi 2 volumi. Ipotesi se volete, ma ipotesi che riesce facile di giustificare, perchè l'esperienza dimostra che la più piccola quantità di ossido di carbonio che entra in reazione, occupa due volumi, i quali contengono un sol volume di ossigeno; essa dimostra inoltre che l'ultima particella o la molecola di gas clorossicarbonico corrisponde all'ultima particella o alla molecola d'acido carbonico, la quale occupa due volumi.

Queste considerazioni si applicano al cloruro di etileno e ad altri composti. Conseguentemente, conviene esprimere nel modo seguente la formazione del gas clorossicarbonico e del cloruro di etileno:

2 vol. di ossido di carb. + 2 vol. di cloro = 2 vol. di gas clorossicarbon.
2 » di etileno + 2 » » = 2 » di cloruro d'etileno.

I 2 volumi così formati rappresentano le molecole dei gas o dei vapori, e noi siamo condotti in questo modo a dare la forma seguente all'enunciato della legge di Avogadro ed Ampère.

Le molecole delle combinazioni gasose, o volatili senza decomposizione, occupano due volumi di vapore, se un atomo d'idrogeno occupa 1 volume. Per l'immensa maggioranza delle combinazioni volatili, questa proposizione non soffre alcuna contraddizione, a condizione che si attribuisca a queste combinazioni il loro vero peso molecolare.

Le prove in questo caso abbondano per modo che torna impossibile citare tutti gli esempi, e dobbiamo limitarci ad indicare le categorie di combinazioni che obbediscono alla legge di cui si tratta.

Categoria	Formula	Volumi
L'acqua ed i suoi analoghi, l'idrog. solfor., ecc.	H^2O	= 2 vol.
L'acido cloridrico e suoi analoghi	HCl	= 2 »
L'ammoniaca e suoi analoghi minerali organici; le ammoniache sostituite; i radicali organo-metallici del tipo RX^3	H^3Az	= 2 »
Gli ossidi ed anidridi del cloro, dell'azoto, dello solfo e del carbonio	Cl^2O	= 2 »
	ClO^2	= 2 »
	Az^2O	= 2 »
	AzO	= 2 »
	AzO^2	= 2 »
	SO^2	= 2 »
	SO^3	= 2 »
	CO	= 2 »
	CO^2	= 2 »
	COS	= 2 »
Tutti i carburi d'idrogeno	CH^4	= 2 »
	C^2H^4	= 2 »
	C^2H^6	= 2 »
	C^2H^2	= 2 »
	C^6H^6	= 2 »
	$C^{10}H^8$	= 2 »
	$C^{10}H^{16}$	= 2 »
	$C^{14}H^{10}$	= 2 »
I cloruri, bromuri ioduri dei metalloidi e dei metalli	$BoCl^3$	= 2 »
	$SiCl^4$	= 2 »
	$PhCl^3$	= 2 »
	$PhCl^5$	= 2 »
	$AsCl^3$	= 2 »
	$SbCl^3$	= 2 »
	$PhOCl^3$	= 2 »
	CCl^4	= 2 »
	$COCl^2$	= 2 »
	$HgCl^2$	= 2 »
	$SiCl^4$	= 2 »
	$SnCl^4$	= 2 »
	Al^2Cl^6	= 2 »
	Fe^2Cl^6	= 2 vol., ecc.
Il solfuro mercurico	HgS	= 2 »
Gli alcool, glicoli, fenoli.	C^2H^6O	= 2 »
Loro anidridi, come: l'ossido di etilo . . .	$(C^2H^5)^2O$	= 2 »
Loro anidridi, come: l'ossido di etileno . .	C^2H^4O	= 2 »

Gli aldeidi e gli acetoni	l'aldeide	C^2H^4O	= 2 vol.
	l'acetone	C^3H^6O	= 2 »
Gli acidi organici, come l'acido acetico . . .		$C^2H^4O^2$	= 2 »
Loro anidridi	anidride acetica	$C^4H^6C^3$	= 2 »
	anidride succinica	$C^4H^4C^3$	= 2 »
Loro eteri, come:	acetato d'etilo . . .	$C^2H^3O^2(C^2H^5)$	= 2 »
	acetato di etileno . .	$C^2H^3O^2(C^2H^4)^2$	= 2 »
	ossalato d'etilo . .	$C^2O^4(C^2H^5)^2$	= 2 vol., ecc.

Questo quadro è certamente molto sommario, ma, come si vede, abbraccia una immensa moltitudine di combinazioni minerali ed organiche, ed è difficile concepire come in presenza di una tale ricchezza di fatti e di prove accumulate dai lavori degli ultimi cinquant'anni, alcuni chimici rifiutano ancora od esitano ad accordare credenza alla legge di Avogadro ed Ampère. Invano essi invocano alcuni casi che vi fanno eccezione, in apparenza soltanto, e che più innanzi noi citeremo e discuteremo. Difatti, egli è permesso di dire che le altre leggi fisiche e chimiche summenzionate, la legge di Dulong e Petit, quella dell'isomorfismo, non riposano sopra un insieme così imponente di fatti e conseguentemente sopra una base più solida, come la legge di Avogadro ed Ampère.

Quando un'idea teorica è giusta, le eccezioni che a tutta prima si constatano, ad una ad una svaniscono, sia in seguito a nuove osservazioni più esatte delle antiche, sia con una più esatta interpretazione dei fatti. E qualche volta avviene che queste eccezioni diano luogo a sviluppi interessanti della teoria e ad una più larga generalizzazione. Così è stato nel caso in questione: ed ora bisogna dimostrarlo.

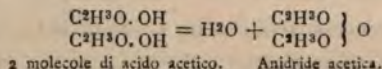
1.° Or sono trent'anni si rappresentava l'etere ordinario colla formola C^4H^5O che corrispondeva a 2 volumi mentre la formola dell'alcool C^4H^5O, HO corrispondeva a 4 volumi di vapore. Era un'eccezione alla legge dei vo-

lumi. Venne Williamson, e mostrò che l'antica formola dell'etere doveva essere raddoppiata. Questa formola raddoppiata $C^8 H^{10} O^2$, che nella nuova notazione diventa $C^4H^{10}O$, corrisponde a quella dell'alcool C^2H^6O, esprimenti entrambe due volumi di vapore. Torna inutile insistere sulle prove che Williamson diede nel suo lavoro magistrale e che tutti i chimici si rammentano, cioè: l'esistenza di eteri misti e la perfetta concordanza tra le proprietà fisiche di questi eteri e quelle dell'etere ordinario, a condizione che quest'ultimo sia considerato come una molecola doppia della formola $(C^2H^5)^2O$.

2.° Dietro la notazione di Gerhardt, che oggidì ancora si applica ai composti organici, gli idrati monoatomici non contengono gli elementi dell'acqua; essi contengono soltanto il residuo O H. Così, l'acido acetico è l'idrato d'acetilo $C^2 H^3 O, O H$ e si vede che è impossibile separare da questa formola gli elementi dell'acqua $H^2 O$, come si poteva farlo nell'antica formola di Berzelius $C^4 H^8 O^4 = C^4 H^6 O^3, H^2 O$ o nella formola in equivalenti $C^4 H^4 O^4 = C^4 H^3 O^3 HO$. Gerhardt aveva quindi pensato che le anidridi degli acidi monobasici non potevano esistere, ed ebbe egli stesso la singolare fortuna di scoprirle. Ma egli dimostrò nello stesso tempo, splendida conferma delle sue idee e delle sue formole, che per potere perdere dell'acqua, le molecole d'acido acetico sono obbligate di disporsi due a due, fornendo una di queste molecole un atomo di idrogeno, l'altra un residuo O H [1]. L'anidride che si forma $(C^2 H^3 O)^2 O$ o l'ossido di acetilo corrisponde a 2 vol. di vapore.

[1] Ecco l'equazione che esprime questa desidratazione dell'acido acetico.

$$\begin{matrix} C^2H^3O.OH \\ C^2H^3O.OH \end{matrix} = H^2O + \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix}\right\} O$$

2 molecole di acido acetico. Anidride acetica.

3.° Una cosa analoga avvenne pei carburi d'idrogeno, che si designavano sotto il nome di radicali alcoolici, il metilo, l'etilo, ecc. Sono questi degli esseri immaginari, dicevano Laurent e Gerhardt, e non potrebbero esistere allo stato libero. Kolbe e Frankland li hanno isolati. Ma si dimostrò che le loro formole dovevano essere raddoppiate [1]. L'etilo libero non contiene due atomi di carbonio e 5 atomi di idrogeno come il gruppo $C^2 H^5$ nell' idrato di etilo od alcool $C^2 H^5 . O H$, bensì $C^4 H^{10} = (C^2 H^5)^2$ e questa formola raddoppiata corrisponde a 2 vol. di vapore.

Donde risulta che i pesi molecolari dei composti volatili sono dati rigorosamente dalle densità. E se si rapportano queste densità a quella dell'idrogeno presa per unità, basta di moltiplicare i numeri ottenuti per 2, per avere i pesi delle molecole paragonati con quello di un atomo di idrogeno = 1. Questa si è una regola generale. La densità riferita all'idrogeno, è il peso di 1 volume. I pesi molecolari sono i pesi di 2 volumi, perchè le molecole occupano due volumi, se un atomo d'idrogeno ne occupa uno: bisogna quindi moltiplicare le densità per 2 onde avere i pesi molecolari.

I pesi atomici di un certo numero di metalloidi e di metalli si deducono dai pesi molecolari. Così, i pesi atomici del fosforo, dell'arsenico, dell'antimonio, del carbonio, del silicio, del titanio, dello stagno, del mercurio, del piombo, possono dedursi dai pesi molecolari dei corrispondenti cloruri od etiluri. Diamo alcuni esempi.

Il peso molecolare del cloruro di silicio (dato dalla sua

[1] *Mémoire sur une nouvelle classe de radicaux organiques.* — *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XLIV, p. 275.

doppia densità di vapore) è 170, e l'analisi dimostra che 170 di cloruro di silicio contengono $142 = 4 \times 35,5$ di cloro e 28 di silicio. La densità di vapore e l'analisi del cloruro di silicio assegnano dunque a questo corpo la formula $SiCl^4$ ed al silicio il peso atomico 28, perchè v'ha luogo a credere che una molecola di cloruro di silicio non contenga che un solo atomo di silicio.

La doppia densità del zincoetilo in vapore è $= 123$ se la densità dell'idrogeno è $= 1$: ora l'analisi dimostra che questo 123 di zincoetilo contengono due gruppi etilici che pesano 58 e 65 di zinco. 65 è il peso atomico dello zinco, esprimendo la formola $Zn\ (C^2 H^5)^2$ la composizione del zincoetilo. Il numero 65 (64, 9), è confermato d'altronde dalla legge dei calori specifici.

Il peso molecolare del cloruro mercurico, dedotto dalla densità del suo vapore è 271 e l'analisi dimostra che questi 271 di cloruro mercurico contengono $2 \times 35,5 = 71$ di cloro e 200 di mercurio. Dietro ciò, la composizione più semplice che si possa attribuire al cloruro mercurico è rappresentata dalla formola $Hg\,Cl^2$, essendo Hg un atomo di mercurio. Il peso atomico del mercurio resta così fissato a 200, numero che si accorda colla legge dei calori specifici.

Dietro le esperienze classiche di E. Sainte-Claire Deville e Troost, la densità di vapore del cloruro ferrico assegna a questo composto il peso molecolare 325. Ora, 325 di cloruro ferrico contengono $213 = 6 \times 35,5$ di cloro e 112 (111,8) di ferro. Questi 112 rappresentano essi il peso di uno o di più atomi di ferro? Qui non è più, come nei casi precedenti, la più semplice ipotesi, la buona. Assegnando la legge dei calori specifici al ferro il peso atomico 56 (55, 9), dobbiamo ammettere che il cloruro ferrico contiene 2 atomi di ferro,

e 6 di cloro, e che la sua composizione è rappresentata dalla formola $Fe^2 Cl^6$.

Questi esempi mettono in chiaro il partito che si può ricavare dalla legge di Avogadro ed Ampère per la determinazione dei pesi molecolari e per la fissazione dei pesi atomici.

Si vede altresì quale soccorso apporta ai chimici la legge di Dulong e Petit, quando si tratta di scegliere tra parecchie formole molecolari, per una data combinazione, e conseguentemente, tra parecchi pesi atomici, per uno stesso elemento.

Le precedenti considerazioni si applicano ad un numero grandissimo di casi. Se ne troverà la prova consultando la tabella seguente [1], che mostra il partito che si può ricavare dalla legge dei volumi, prima per la determinazione dei pesi molecolari e sussidiariamente per quella dei pesi atomici. Le densità sperimentali consegnate nella terza colonna sono riferite a quella dell'aria presa per unità. Per rapportarle alla densità dell'idrogeno, basta moltiplicarle pel coefficiente 14,44, che esprime il rapporto della densità dell'aria a quella dell'idrogeno. I numeri che figurano nella quarta colonna esprimono le doppie densità per rapporto all'idrogeno, conseguentemente il peso di 2 volumi, se 1 esprime il peso di 1 volume di idrogeno. Si ottennero moltiplicando la densità per 28,88. Essi si confondono coi pesi molecolari indicati nella quinta colonna. La sesta, finalmente [2], indica la composizione molecolare:

[1] Venne estratta da una tabella più completa che io diedi nelle mie *Leçons de philosophie chimique*. Paris, Hachette, 1861.

[2] L'ho aggiunta sull'esempio di Lotario Meyer.

NOMI DEI CORPI.	FORMOLE.	DENSITÀ riferite all'aria.	Doppie densità riferite all'idrogeno (Peso di 2 vol.)	PESI molecolari.	COMPOSIZIONE della molecola.
Idrogeno arseniato	H^3As = 2 vol.	2,695	77,8	78	**75** di arsenico. 3 = 3 × 1 di idrogeno.
Cloruro d'arsenico	Cl^3As = 2 »	6,3006	181,9	181,5	**75** di arsenico 106,5 = 3 × 35,5 di cloro.
Ioduro d'arsenico	I^3As = 2 »	16,15	464,9	456	**75** di arsenico 381 = 3 × 127 di iodio.
Trietilarsina	$(C^2H^5)^3As$ = 2 »	4,61	162	162	**75** di arsenico. 72 = 6 × 12 di carbonio, 15 = 15 × 1 di idrogeno.
Gas delle paludi	CH^4 = 2 »	0,559	16,1	16	**12** di carbonio 4 = 4 × 1 di idrogeno.
Cloruro di carbonio	CCl^4 = 2 »	5,415	156,4	154	**12** di carbonio. 142 = 4 × 35,5 di cloro.
Ossido di carbonio	CO = 2 »	0,967	7,9	28	**12** di carbonio. 16 di ossigeno.
Gas carbonico	CO^2 = 2 »	1,529	44,1	44	**12** di carbonio. 32 = 2 × 16 di ossigeno.
Gas clorossicarbon.	$COCl^2$ = 2 »	3,399	98,2	99	**12** di carbonio. 16 di ossigeno. 71 = 2 × 35,5 di cloro.
Solfuro di carbonio	CS^2 = 2 »	2,645	76,4	76	**12** di carbonio. 61 = 2 × 32 di solfo.
Cloruro di silicio	$SiCl^4$ = 2 »	5,939	171,5	170	**28** di silicio. 142 = 4 × 35,5 di cloro.
Fluoruro di silicio	$SiFl^4$ = 2 »	3,57	103,0	104,4	**28** di silicio. 76,1 = 4 × 19,1 di fluoro.
Silicio-etilo	$Si(C^2H^5)^4$ = 2 »	5,13	148,1	144	**28** di silicio. 96 = 8 × 12 di carbonio. 20 = 20 × 1 di idrogeno.
Tetraclor. di stagno	$SnCl^4$ = 2 »	9,199	265,7	259,8	**117,8** di stagno. 142 = 4 × 35,5 di cloro.
Tetretiluro di stagno	$Sn(C^2H^5)^4$ = 2 »	8,021	231,6	233,8	**117,8** di stagno. 96 = 8 × 12 di carbonio. 20 = 20 × 1 di idrogeno.
Dimetilo-dietiluro di stagno	$Sn\left\{\begin{matrix}(CH^3)^2\\(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$ = 2 »	6,838	197,5	205,8	**117,8** di stagno. 72 = 6 × 12 di carbonio. 16 = 16 × 1 di idrogeno.
Cloruro di zirconio	$ZrCl^4$ = 2 »	8,15	235,4	22	**90** di zirconio 142 = 4 × 35,5 di cloro.
Cloruro di titanio	$TiCl^4$ = 2 »	6,836	197,4	190	**48** di titanio 142 = 4 × 35,5 di cloro.
Cloruro di boro	$BoCl^3$ = 2 »	3,942	113,7	117,5	**11** di boro. 106,5 = 3 × 35,5 di cloro.
Fluoruro di boro	$BoFl^3$ = 2 »	2,312	66,8	68,3	**11** di boro. 57,3 = 3 × 19,1 di fluoro.
Bromuro di boro	$BoBr^3$ = 2 »	8,78	253,5	251	**11** di boro. 240 = 3 × 80 di bromo.
Trimetiluro di boro	$Bo(CH^3)^3$ = 2 »	1,93	55,7	56,0	**11** di boro. 36 = 3 × 12 di carbonio. 9 = 9 × 1 di idrogeno.
Cloruro d'antimonio	$SbCl^3$ = 2 »	7,8	225,3	228,5	**122** di antimonio. 106,5 = 3 × 35,5 di cloro.

NOMI DEI CORPI.	FORMOLE.	DENSITÀ riferite all'aria.	Doppie densità riferite all'idrogeno (Peso di 2 vol.)	PESI molecolari.	COMPOSIZIONE della molecola.
Trietiluro d'antim.	$Sb(C^2H^5)^3 = 2$ vol.	7,23	208,8	209	122 di antimonio. 72 = 6 × 12 di carbonio. 15 = 15 × 1 di idrogeno.
Tetraclor. di vanadio	$VaCl^4 = 2$ »	6,69	193	193,2	51,2 di vanadio. 142 = 4 × 35,5 di cloro.
Triclor. di bismuto	$BiCl^3 = 2$ »	11,35	327,[illegible]	316,5	210 di bismuto. 106,5 = 3 × 35,5 di cloro.
Acicloruro di cromo	$CrO^2Cl^2 = 2$ »	5,55	150	155,4	52,4 di cromo. 32 = 2 × 16 di ossigeno. 71 = 2 × 35,5 di cloro.
Pentacloruro di molibdeno	$MoCl^5 = 2$ »	9,16	273	273,3	95,8 di molibdeno. 177,5 = 5 × 35,5 di cloro.
Pentaclorur. di tungsteno	$WCl^5 = 2$ »	12,7	363	361,5	184 di tungsteno. 177,5 = 5 × 35,5 di cloro.
Esacloruro di tungsteno	$WCl^6 = 2$ »	13,2	332	397	184 di tungsteno. 213 = 6 × 35,5 di cloro.
Pentaclor. di niobio	$NbCl^5 = 2$ »	9,6	377	271,5	94 di niobio. 178,5 = 5 × 35,5 di cloro.
Acicloruro di niobio	$NbOCl^3 = 2$ »	7,88	228	216,5	94 di niobio. 16 di ossigeno. 106,5 = 3 × 35,5 di cloro.
Pentaclor di tantalio	$TaCl^5 = 2$ »	12,9	372	359,5	182 di tantalio. 177,5 = 5 × 35,5 di cloro.
Zincoetilo	$Zn(C^2H^5)^2 = 2$ »	4,62	123	122,9	64,9 di zinco. 48 = 4 × 12 di carbonio. 10 = 10 × 1 di idrogeno.
Zincometilo	$Zn(CH^3)^2 = 2$ »	3,29	95,0	94,9	64,9 di zinco. 24 = 2 × 12 di carbonio. 6 = 6 × 1 di idrogeno.
Piombometilo	$Pb(CH^3)^4 = 2$ »	9,6	277,2	266,4	206,4 di piombo 48 = 4 × 12 di carbonio. 12 = 12 × 1 di idrogeno.
Cloruro mercurico	$HgCl^2 = 2$ »	9,8	283	271	200 di mercurio. 71 = 2 × 35,5 di cloro.
Bromuro mercurico	$HgBr^2 = 2$ »	12,16	351	360	200 di mercurio. 160 = 2 × 80 di bromo.
Ioduro mercurico	$HgJ^2 = 2$ »	16,2	408	454	200 di mercurio 254 = 2 × 127 di iodio.
Mercurio-metilo	$Hg(CH^3)^2 = 2$ »	8,29	230,4	230	200 di mercurio 24 = 2 × 12 di carbonio. 6 = 6 × 1 di idrogeno.
Mercurio-etilo	$Hg(C^2H^5)^2 = 2$ »	9,07	287,8	258	200 di mercurio 48 = 4 × 12 di carbonio. 10 = 10 × 1 di idrogeno.
Acido osmico	$OsO^4 = 2$ »	8,80	256,7	252,6	198,6 di osmio 64 = 4 × 16 di ossigeno.
Cloruro d'alluminio	$Al^2Cl^6 = 2$ »	9,36	270	268	55 = 2 × 27,5 di allumin. 213,6 = 6 × 35,5 di cloro.
Bromur. d'alluminio	$Al^2Br^6 = 2$ »	18,62	537,7	535	55 = 2 × 27,5 di allumin. 480 = 6 × 80 di bromo.
Ioduro d'alluminio	$Al^2I^6 = 2$ »	27,0	779,8	817	55 = 2 × 27,5 di allumin. 762 = 6 × 126,85 di iodio.
Cloruro ferrico	$Fe^2Cl^6 = 2$ »	11,39	328,9	324,8	111,8 = 2 × 55,9 di ferro. 213 = 6 × 35,5 di cloro.

CAPO IV.

ECCEZIONI APPARENTI ALLA LEGGE DI AVOGADRO ED AMPÈRE.

Il metodo summenzionato, per le determinazioni dei pesi molecolari, si fonda sul principio che le molecole occupano due volumi allo stato di gas o di vapore, se un atomo di idrogeno occupa 1 volume. Ora, le densità di un certo numero di vapori sono in disaccordo con questa proposizione. Così, giudicandone dalle loro densità di vapore ad una temperatura sufficientemente elevata, le molecole dei seguenti composti occuperebbero 4 volumi di vapore invece di 2: cloridrato d'ammoniaca e composti analoghi, iodidrato di idrogeno fosforato, acido solforico, percloruro di fosforo, tricloruro d'iodio, calomelano, cloridrato e bromidrato d'amileno, idrato di cloralio, ecc. Ma torna conveniente l'esaminare, e Kopp, Kekulé e Cannizzaro, hanno, da lungo tempo, richiamata l'attenzione sopra questo punto, se i vapori dei composti in questione, non si decompongono alle temperature a cui si portano per prendere la loro densità. Se così fosse, è evidente che le densità determinate per queste temperature non si rapporterebbero agli stessi composti, ma al miscuglio dei prodotti della loro decomposizione.

Così, per dare un esempio, non saremmo autorizzati a dire che la molecola del cloridrato d'ammoniaca occupa 4 volumi, se fosse dimostrato che alla temperatura di 360 gradi, alla quale venne presa questa densità, questa molecola è intieramente decomposta in due nuove molecole, acido cloridrico e gas ammoniaco, potendo coesistere l'una presso l'altra allo stato di miscela e ciascuna delle quali occuperebbe due volumi.

Si dimostrò che questa decomposizione ha luogo per alcuni dei composti summenzionati, e qui ci proponiamo di indicare, con alcuni particolari, i fatti e gli argomenti sui quali riposa questa dimostrazione.

1.° Essa è perentoria nel caso del bromidrato di amileno $C^5H^{10}, HBr = C^5H^{11}Br$. Ad una temperatura che non sorpassa 40 o 50° il suo punto di ebollizione, il vapore di questo corpo presenta una densità (5, 2) che corrisponde alla condensazione normale in 2 volumi, e questa densità si mantiene costante tra 150° e 180°; ma partendo da 180° essa gradatamente decresce fino a diminuire di metà a 360°. Il vapore è allora completamente dissociato in amileno ed acido bromidrico, che di nuovo si combinano col raffreddamento. Gli stessi fenomeni si osservano pel cloridrato di amileno. Tuttavia la *ricomposizione* degli elementi dissociati non è completa, segnatamente nel caso del cloridrato d'amileno, e rimane sempre quando si aprono i recipienti sotto il mercurio, una certa quantità di gas acido, residuo e testimonio della dissociazione compiutasi ad una temperatura elevata. Questi fatti non ammettono che una sola interpretazione. Difatti, il bromidrato d'amileno non potrebbe avere più densità di vapori. La sua vera densità di vapore è quella che indica, per la sua molecola, una condensazione

in due volumi. L'altra, la densità dimezzata, indica uno sdoppiamento della sua molecola, e non è una vera densità di vapore. Essa corrisponde ad un miscuglio dei prodotti di decomposizione; è, come si dice, una densità di vapore apparente o anomala.

2.° Lo stesso ha luogo per il percloruro di fosforo, $PhCl^5$. Si diceva, or sono alcuni anni, sulla fede di esperienze esattissime, ma male interpretate, di Cahours, che la molecola del percloruro di fosforo corrispondeva ad una condensazione degli elementi in 3 vol. ($H^2O = 2$ vol.). È più esatto il dire che havvi qui un fenomeno di decomposizione parziale o di *dissociazione*, secondo il bel concetto di E. Sainte-Claire Deville, e che alla temperatura alla quale questo vapore è per metà dissociato, sopra 2 molecole che occupano 4 volumi, una è ancora intatta ed occupa 2 vol., l'altra è intieramente decomposta in protocloruro di fosforo, $PhCl^3$, ed in cloro Cl^2, occupando, questi prodotti di decomposizione, 4 volumi. Donde, l'apparente condensazione di 2 molecole in sei volumi o di una molecola in tre volumi. Recenti esperienze diedero molta forza a cotesta interpretazione. Difatti si giunse ad impedire la dissociazione del percloruro di fosforo, facendo diffondere il suo vapore, sia in un'atmosfera di protocloruro di fosforo, sia in un'atmosfera di cloro. Il vapore di percloruro formandosi allora in un mezzo saturo dell'uno e dell'altro de' suoi prodotti di dissociazione, questa si trova impedita o ritardata, essendo il prodotto però più stabile. Si comprende, difatti, che il calore dissociando il percloruro in protocloruro e cloro, il protocloruro deve avere minore tendenza a separarsi dal cloro, in un'atmosfera satura di protocloruro, e d'altra parte il cloro deve avere una tendenza meno grande a separarsi dal proto-

cloruro in un'atmosfera già satura di cloro. Sia dunque che si faccia diffondere il vapore di percloruro di fosforo in quello del protocloruro, sia che lo si faccia diffondere nel cloro, l'una e l'altra condizione sono di natura da ritardare la decomposizione della molecola di percloruro in protocloruro ed in cloro, e si constata che in questo caso il vapore di percloruro presenta la densità normale. Siamo quindi autorizzati a conchiudere che la molecola di questo corpo, offre, in queste condizioni, la condensazione normale in 2 volumi. Lo stesso, del resto, si verifica pel fluoruro di fosforo, $PhFl^5 = 2$ vol., che è gasoso alla temperatura ordinaria.

3.° Altri composti, come il bromocloruro di fosforo, il sale ammoniaco, l'acido solforico, nulla presentano di simile. Alle temperature alle quali il loro vapore si forma, le loro molecole sono dissociate, se non intieramente, almeno in grandissima parte. E per provare che la cosa sta in questi termini, si possono invocare delle prove fisiche, come quelle che si possono ricavare da esperienze sul potere diffusivo, sull'indice di rifrazione, sulla colorazione, sul potere assorbente per le radiazioni calorifiche o luminose. Così, Wanklyn e Erlenmeyer dimostrarono che quando si fa diffondere, attraversa un tubo stirato in punta capillare, il vapore d'acido solforico, dissociato in acido anidro ed acqua; il vapore acqueo, assai meno denso che non sia quello dell'anidride solforica, passa più facilmente ed in maggiore abbondanza. D'altra parte, E. Sainte-Claire Deville fece una interessante esperienza col bromocloruro di fosforo, $PhCl^3Br^2$, che risulta dalla fissazione del bromo sul protocloruro di fosforo e che corrisponde conseguentemente al percloruro. Il suo vapore è colorato in rosso, prova

ch'esso contiene del bromo. Analoga osservazione era stata fatta dallo stesso autore sul vapore dissociato del percloruro, il quale presenta il colore del cloro. Nello stesso ordine di idee, si potrebbe determinare le zone di assorbimento del vapore di percloruro di fosforo, che devono essere quelle del cloro.

4.° Un argomento d'altro ordine, ma sempre d'ordine fisico, prova la dissociazione del cloridrato di ammoniaca: Marignac la rese evidente mostrando che la quantità di calore che è necessario fornire al sale ammoniaco onde ridurlo in vapore, è affatto sproporzionata colle medie dei calori di volatilizzazione e sensibilmente eguale a quella che i suoi elementi, acido cloridrico ed ammoniaca, sviluppano combinandosi.

5.° Il solfidrato d'ammonio, AzH^4HS, non esiste del pari allo stato di vapore indecomposto. Questo vapore è in realtà un miscuglio, a volumi eguali, di idrogeno solforato e di ammoniaca, e risulta dalle esperienze di Horstmann [1] confermate recentemente da Salet, che non si osserva nessuna contrazione quando si mesce dell'ammoniaca coll'idrogeno solforato, in qualsiasi proporzioni ed a temperature varianti da 60° a 86°. L'affermazione di E. Sainte-Claire Deville e Troost, che 2 volumi di ammoniaca e 1 vol. d'idrogeno solforato si condensano in 2 vol. non è quindi fondata.

Il corpo generalmente designato sotto il nome di carbonato d'ammoniaca anidro, contiene gli elementi di $CO^2 + 2AzH^3$. Si è del carbamato d'ammonio $CO \langle {}^{Az\,H^2}_{O\,Az\,H^4}$. A. Naumann [2] ha provato che il suo vapore forma 6 volumi,

[1] A. Horstmann. *Annalen der Chemie und Pharmacie*. T. Supplementband VI, p. 74.

[2] A. Naumann. *Annalen der Chemie und Pharmacie*. T. 160, p. 2.

miscela di 2 volumi di acido carbonico e 4 volumi di ammoniaca.

6.° Passiamo ad un altro corpo, il calomelano. Basandosi sulla densità del suo vapore, si dovrebbe assegnargli il peso molecolare 235,5 e la formola $HgCl$. Ma, dietro chimiche considerazioni, la formola doppia Hg^2Cl^2 sembra più probabile: essa corrisponde all'ossido mercuroso Hg^2O. In allora bisogna ammettere che il vapore del calomelano è dissociato all'elevata temperatura alla quale si determina la sua densità. E le reazioni chimiche del calomelano rendono probabilissima questa dissociazione. Non è noto con quale facilità esso si scinde in presenza dei cloruri od ioduri alcalini, in cloruro mercurico $HgCl^2$ ed in mercurio Hg, decomposizione che la formola Hg^2Cl^2 interpreta a maraviglia?

Il fatto della dissociazione del vapore di calomelano o cloruro mercuroso in cloruro mercurico ed in mercurio metallico, è stato dimostrato da Erlenmeyer e A. Le Bel. A contatto di un tubo di platino attraversato da una corrente di acqua fredda, questo vapore lascia deporre del mercurio metallico sul tubo.

7.° Come abbiamo già fatto notare, l'idrato di cloralio C^2HCl^3O, H^2O combinazione ben definita, fa parimenti eccezione alla legge di Avogadro ed Ampère. La sua molecola ridotta in vapore, occupa 4 volumi, se un atomo d'idrogeno occupa 1 volume. Ma alla temperatura alla quale esso si forma, questo vapore è intieramente dissociato in un miscuglio di cloralio anidro, C^2HCl^3O, e vapore acqueo H^2O, le cui molecole occupano ciascuna 2 volumi. Nel vapore d'idrato di cloralio, il vapore acqueo è quindi libero ed allo stato di semplice mescolanza col vapore di cloralio anidro. L'autore lo ha dimostrato, servendosi di un metodo che è

stato suggerito da Troost. Questo chimico aveva scaldato dell'ossalato di potassio cristallizzato nel vapore di cloralio, ad una temperatura di 79°, operando in condizioni tali che la tensione di dissociazione del sale idrato fosse eguale od alquanto inferiore alla tensione del vapore acqueo nel vapore d'idrato di cloralio, supponendo che quest'ultimo fosse dissociato. Ora, dietro i principi sviluppati da E. Sainte-Claire Deville e Debray, la dissociazione di un corpo che può fornire un prodotto gasoso o volatile si arresta, per una certa temperatura, quando questo prodotto gasoso o questo vapore ha raggiunto, nell'atmosfera in cui si accumula, una certa tensione, che è la tensione di dissociazione, per questa temperatura. A 79°, l'ossalato di potassio cristallizzato non deve quindi fornire più vapore acqueo, quando l'atmosfera del cloralio idrato contiene del vapore acqueo sotto una tensione eguale o superiore alla tensione di dissociazione del sale idrato, a 79°. Troost aveva annunziato che, in queste condizioni, questo sale emetteva del vapore acqueo, e ne aveva tratta la conseguenza che il vapore di cloralio idrato non contiene vapore acqueo allo stato di mescolanza. L'esperienza era inesatta e la conclusione inammissibile. L'autore ha dimostrato che l'ossalato di potassio cristallizzato si comporta esattamente nella stessa maniera, quando lo si riscalda sia a 79°, che a 100°, da una parte, in un'atmosfera di cloralio idrato, dall'altra, in un miscuglio di aria o di vapore acqueo, e che non assume acqua quando nelle due miscele il vapore acqueo possiede la stessa tensione, tensione alquanto superiore a quella di dissociazione del sale idrato. Di più, l'ossalato di potassio secco, può assorbire una piccola quantità di vapore acqueo, in un'atmosfera di cloralio idrato, quando il vapore acqueo

contenuto in quest'atmosfera vi si trova ad una tensione notevolmente superiore alla tensione di dissociazione del sale idrato, alla temperatura alla quale si opera.

Queste esperienze non lasciano alcun dubbio sullo stato del vapore acqueo nel vapore di cloralio idrato; esso vi si trova allo stato di semplice mescolanza col vapore di cloralio anidro. E difatti, se si considera l'azione decomponente che il calore esercita sul maggior numero dei composti chimici, non dobbiamo maravigliarci che, per le combinazioni di cui si tratta, il punto di decomposizione si trovi al disotto del punto di ebollizione, e che quest'ultimo cada fra limiti di temperatura più o meno estesi, dove la combinazione si dissocia. Il gas cloridrico ha certamente una grande affinità per l'ammoniaca alla temperatura ordinaria, ma che cosa diventa questa affinità a 350°? Nulla o debolissima, avendo Marignac dimostrato che la combinazione fra questi due corpi non può effettuarsi a questa temperatura. Per ciò che riguarda l'anilina e l'acido cloridrico che si combinano all'ordinaria temperatura con vivo sviluppo di calore, si dimostrò che a 230° lo sviluppo di calore è nullo, quando si mettono a contatto, a questa temperatura, dell'anilina e del gas cloridrico.

Dalla precedente discussione risulta che le densità che corrispondono a 4 volumi di vapore, si riferiscono a mescolanze e non a combinazioni intatte, e che le eccezioni alla proposizione generale che le molecole dei corpi composti corrispondono ad una condensazione dei loro elementi in 2 volumi di vapore, sono più apparenti che reali.

CAPITOLO V.

COSTITUZIONE ATOMICA DEI CORPI SEMPLICI ALLO STATO DI GAS O DI VAPORE.

La legge di Avogadro ed Ampère si applica non solo alle molecole dei corpi composti, essa governa altresì i gas ed i vapori dei corpi semplici. Oggigiorno si ammette che quest'ultimi sono formati di molecole più o meno complesse, e che, allo stato gasoso, queste molecole, sparse in numero eguale in volumi eguali, sono collocate a distanze immense, per rapporto alle loro dimensioni, ma sensibilmente eguali, pei diversi gas o vapori. Per modo che il calore, agendo sopra questi gas o sopra questi vapori, fa loro provare, quasi gli stessi cambiamenti di volume per le stesse variazioni di temperatura e di pressione. Non è qui il luogo di indicare come questa idea si è introdotta nella scienza. Presenteremo più oltre la storia. Basterà rammentare che Avogadro ed Ampère avevano compreso nei loro concetti, tutti i gas o vapori semplici o composti; e se, conformemente alla proposizione sopra enunciata e che scaturisce da questi concetti, noi ammettiamo che la molecola dei corpi composti occupa due volumi, occupando un atomo d'idrogeno 1 volume, noi dobbiamo ammettere altresì che le molecole dei corpi semplici occupano 2 volumi. Così,

una molecola d'idrogeno occupando 2 volumi, sarà formata di due atomi. Lo stesso dicasi delle molecole d'ossigeno, di azoto, di cloro, di bromo, di iodio.

Tutte queste molecole sono *diatomiche* [1] e noi vediamo qui nuovamente far mostra la distinzione che Gmelin aveva già stabilita tra la costituzione dei gas o dei vapori di diversi corpi semplici. Essa ha acquistata oggidì una grande importanza.

È noto che l'ozono è dell'ossigeno condensato; ciò risulta dalle esperienze di Andrews e Tait e sopratutto dalle ingegnose ed esatte ricerche di Soret: ma l'ozono è un corpo semplice, e poichè tre volumi di ossigeno sono condensati in 2 volumi d'ozono, che rappresentano una molecola O^3, si può dire ch'esso è triatomico.

A 500° il vapore di solfo presenta una condensazione ancora più forte, ma dello stesso ordine; esso è esatomico, essendo 6 atomi di solfo condensati in 2 volumi di questo vapore, cioè in una molecola. Tra questi due corpi semplici, così vicini per le loro funzioni chimiche, l'ossigeno e lo solfo, havvi un'analogia che merita di essere rilevata. Entrambi possono condensarsi, ed il calore distrugge questo stato di condensazione. L'ozono riscaldato ridiviene ossigeno, e la molecola di solfo condensato, S^6, si decompone, in qualche modo, quando si porta a 1000; e forma tre molecole di vapore di solfo ordinario, S^2. Quest'ultimo è diatomico.

I vapori di fosforo e d'arsenico presentano un altro stato

[1] L'espressione di *molecole diatomiche* designa chiaramente e correttamente le molecole formate di due atomi; ma si vede che questa accezione della parola *atomicità* è ben diversa da quella che gli viene generalmente attribuita, cioè di equivalenza o valenza degli atomi.

di condensazione; la loro densità paragonata a quella dell'idrogeno, è di 62 pel fosforo, di 150 per l'arsenico. Due volumi di vapore di fosforo contengono quindi 124 di fosforo, cioè 4 atomi, e due volumi di vapore d'arsenico contengono 300 d'arsenico, cioè 4 atomi. Entrambi i vapori sono tetratomici, o con altre parole, le molecole di fosforo e d'arsenico sono formate di 4 atomi. E qui si constata la particolare circostanza che il calore non distrugge questo aggruppamento atomico, almeno entro i limiti di temperatura ne' quali finora si sperimentò. Ciò significherebbe che esso resisterebbe all'azione del calore più intenso che si possa produrre o concepire? Non è sicuro che sia così, ed è probabilissimo che i vapori in questione, si espanderebbero se si esponessero alle temperature a cui si fondono il ferro ed il platino, e che certamente sono meno elevate di quelle che regnano nel sole. E, sia detto di passaggio, qual'è dunque la chimica che comporti la temperatura solare? Essa è senza dubbio semplicissima e certamente molto diversa dalla chimica terrestre. Senza parlare della differenza degli elementi, chi ci dice che i corpi semplici conosciuti possano entrare in combinazione nell'atmosfera solare o ch'essi generino, in altri mondi, le stesse combinazioni come sulla terra? Ciò è questione di temperatura.

Per ritornare all'argomento che c'intrattiene, noi arriviamo finalmente al più semplice di tutti gli aggruppamenti molecolari, quello che presentano il mercurio, il cadmio e probabilmente altri metalli bivalenti. La densità del vapore di mercurio è 100, essendo quello dell'idrogeno 1. Ma il peso atomico del mercurio, dedotto dalla densità delle combinazioni mercuriche volatili (vedi pag. 100), non che dalla legge di Dulong e Petit, è 200. Ne risulta che una molecola

di mercurio che occupa 2 volumi non è formata che di un solo atomo di mercurio. Il vapore di mercurio è monoatomico. La molecola di mercurio si confonde col suo atomo, e questa conseguenza della legge di Avogadro ed Ampère, che è fin qui rimasta allo stato di previsione teorica, venne recentemente confermata dalle ricerche di Kundt e Warburg, delle quali passiamo ad indicare brevemente il principio ed i risultati.

È noto che il calore specifico dei gas è più forte quando essi si riscaldano dilatandosi liberamente, sotto pressione costante, che quando essi si scaldano sotto volume costante, e con aumento di pressione. Infatti, lo si comprende, nel primo caso è d'uopo fornire al gas non solo il calore necessario per innalzare la sua temperatura, cioè per accrescere la media delle forze vive delle sue molecole, ma altresì quella che è assorbita onde produrre un certo lavoro esterno, lavoro che corrisponderebbe allo spostamento d'una parete mobile, se il volume gasoso fosse in tal modo limitato. Questo lavoro meccanico non si produce quando si impedisce la dilatazione: perciò il gas assorbe meno calore per scaldarsi. La teoria meccanica del calore è pervenuta a determinare, col calcolo, il rapporto che deve esistere tra la capacità dei gas sotto pressione costante e la capacità sotto volume costante. Secondo Clausius, questo rapporto teorico è di 1,67. Ora, si è trovato che pei gas semplici, come l'idrogeno, l'ossigeno, l'azoto, ecc., questo rapporto è minore di quello indicato dalla teoria (1,4 circa). Ciò significa che per questi gas, che sono diatomici, una certa quantità di calore è assorbita, quando essi si riscaldano sotto volume costante, non per produrre un lavoro esterno, non dilatandosi il gas, ma per produrre un certo lavoro nell'interno della molecola che è formata di due atomi.

Ora, Kundt e Warburg [1] hanno dimostrato che questo lavoro interno non si produce pel vapore di mercurio, e che il rapporto dei calori specifici del vapore di mercurio sotto pressione costante e sotto volume costante è esattamente quello che la teoria indica. E perchè il lavoro interno è in questo caso soppresso? Per la ragione che ogni molecola non è formata che di un solo atomo.

Se si istituissero simili esperienze sui vapori dello solfo del fosforo, dell'arsenico, il risultato, senza dubbio, sarebbe diverso affatto. In questo caso il lavoro interno dev'essere considerevole, ed il rapporto tra i calori specifici sotto pressione costante e sotto volume costante, dovrebbe essere ancora più debole che per i gas diatomici.

La distinzione che conviene stabilire tra la costituzione molecolare dei diversi corpi semplici allo stato gasoso, appare ore in tutta la sua nettezza, e si comprende il significato ed il valore dei risultati che sono consegnati nella tabella a pag. 66.

[1] Kundt e Warburg hanno dedotto il rapporto dei due calori specifici dalla velocità di propagazione del suono nel vapore di mercurio, velocità che si può calcolare dietro la lunghezza d'onda d'un suono. Determinando la lunghezza d'onda di un solo e medesimo suono nell'aria e nel vapore di mercurio, essi trovarono che il rapporto dei due calori specifici del vapore di mercurio è $\frac{C}{c} = 1,67$. (*Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. zu Berlin,* 1875. T. VIII, p. 945. *Pogg. Ann.* T. CLVII, p. 353).

VI.

IL NUOVO SISTEMA DI PESI ATOMICI
È IN ARMONIA COLLA LEGGE DI DULONG E PETIT.

La legge di Dulong e Petit non soffre più una sola eccezione. Ce ne convinceremo osservando la tabella seguente. La seconda colonna di questa tabella indica i calori specifici dei corpi semplici solidi nominati nella prima. La terza colonna indica i pesi atomici, la quarta i prodotti dei pesi atomici pei calori specifici, prodotti che si possono chiamare *calori atomici*, perchè rappresentano le quantità di calore che gli atomi assorbono per scaldarsi di un grado. Si vede che questi calori sono sensibilmente costanti; e questa è la grande legge fisica scoperta da Dulong e Petit.

Nomi dei corpi semplici.	Calori specifici.	Pesi atomici.	Prodotti dei calori specifici pei pesi atomici.
Alluminio	0,2143	27,5	5,5
Antimonio	0,0523	122	6,4
Argento	0,0570	108	6,1
Arsenico (cristallizzato)	0,0830	75	6,2
Bismuto	0,0305	210	6,5
Boro cristallizzato a 233°	0,366	11	[4,0]
Boro cristallizzato a 600°	0,5 (?)	11	5,5
Bromo solido	0,0343	80	6,7
Cadmio	0,0567	112	6,3
Carbonio diamante a + 985°	0,459	12	5,5
Carbonio grafite a + 978°	0,457	12	5,5
Cobalto	0,1067	58,6	6,3
Ferro	0,1138	55,9	6,4
Fosforo ordinario a + 19°	0,189	31	5,9
Indio	0,0570	113,4	6,5
Iodio	0,0541	126,85	6,8
Iridio	0,0326	196,7	6,4
Litio	0,9408	7	6,6
Magnesio	0,2499	24	5,9
Manganese	0,1217	55	6,7

Nomi dei corpi semplici.	Calori specifici.	Pesi atomici.	Prodotti dei calori specifici pei pesi atomici.
Mercurio (solido) a — 50° . .	0,0319	200	6,4
Molibdeno.	0,0722	96	6,9
Nickel	0,107	58,6	9,3
Oro	0,0324	196,2	6,4
Osmio	0,0311	198,6	6,2
Palladio	0,0591	106,2	6,3
Platino	0,0324	196,7	6,4
Piombo	0,0314	206,4	6,5
Potassio	0,1655	39,137	6,5
Rame.	0,0952	63,3	6,1
Rodio.	0,0580	101,1	6,0
Rutenio	0,0611	103,5	6,3
Selenio	0,0762	79	5,9
Silicio a + 232°	0,202	28	5,7
Sodio.	0,2934	23,013	6,7
Solfo	0,1776	32,075	5,8
Stagno	0,0548	118	6,5
Tallio	0,0336	203,6	6,8
Tellurio.	0,0474	128	6,1
Tungsteno	0,0334	184	6,1
Zinco	0,0955	64,9	6,2

La media dei calori atomici dei corpi semplici solidi è 6,4, e si vede che i limiti estremi tra i quali variano questi calori atomici, sono compresi fra i numeri 5,5 e 6,9. I corpi semplici i cui calori atomici sono un po' troppo deboli, sono alcuni metalloidi a pesi atomici deboli come il boro, il carbonio, il silicio, il fosforo, l'arsenico, lo solfo, il selenio, ai quali bisogna aggiungere l'alluminio. Quelli il cui calore atomico oltrepassa la media, sono alcuni metalli, tra i quali citeremo il litio, il sodio, il potassio, il tallio, il calcio, il manganese, il molibdeno, ecc., ai quali bisogna aggiungere il bromo e l'iodio. Ma non è un fatto degno di considerazione che, mentre i pesi atomici variano nella proporzione di 1 a 30 ed i calori specifici nella proporzione di 1 a 7, i prodotti di queste due quantità, cioè i calori atomici, non variano che nel rapporto di 1 a 1, 2?

Le variazioni dei calori atomici ponno attribuirsi a certe perturbazioni della legge dovute a cause diverse. Primieramente, agli errori di osservazione inerenti alla determinazione dei pesi atomici ed anche a quella dei calori specifici. Un certo numero di queste determinazioni si riferiscono a corpi che non furono ottenuti allo stato di perfetta purezza. D'altra parte, come ha fatto osservare Regnault [1], la determinazione, e si potrebbe aggiungere la nozione dei calori specifici, comporta alcune incertezze, « perchè essa « comprende parecchi elementi da' quali non si è ancora « pervenuti a separarla, segnatamente il calore latente di « dilatazione ed una porzione del calore latente di fusione « che i corpi assorbono successivamente, a misura che si « rammolliscono, spesso molto tempo prima della tempe- « ratura che si riguarda come il loro punto di fusione. » Cosi, il calore fornito ad un corpo solido serve non soltanto ad innalzare la sua temperatura, cioè ad accrescere l'energia vibratoria delle sue molecole, ma una porzione, forse notevole, di questo calore è adoperato a produrre il lavoro che ha per effetto di preparare il cambiamento di stato, diminuendo la coesione, effettuando la disaggregazione delle molecole o determinando delle modificazioni di tessitura. Tutti questi cambiamenti danno luogo a fenomeni termici che in certa maniera si sovrappongono e la cui somma costituisce ciò che si chiama *calore specifico*. Non è possibile assegnare a ciascuno di questi elementi la parte che prende nel fenomeno, ma non è cosa meno degna di considerazione che, malgrado la complessità di questo fenomeno, ne possa scaturire una grande e semplice legge, quando la

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, T. XXVI, p. 262, 1849.

si formola nei termini in cui è stata enunziata da Dulong e Petit? Senza dubbio, essa non è rigorosamente esatta; ma non è egli evidente che i diversi elementi di cui si compone il calore specifico, possono non intervenire esattamente alla stessa maniera, sia pei diversi corpi semplici, sia per uno stesso corpo semplice a diverse temperature? In ogni caso, queste diverse influenze permettono di render conto delle variazioni che prova il calore specifico, e, conseguentemente, il calore atomico di alcuni corpi secondo la temperatura. È probabile che esista per ogni corpo solido dei limiti di temperatura entro i quali il calore specifico non soffre che deboli variazioni. Almeno così ha dimostrato l'esperienza per alcuni metalli, come il ferro, il rame, lo zinco, l'argento, l'antimonio, il mercurio, il platino, il piombo, il bismuto, e si deve notare che i calori atomici di questi metalli si accostano di molto alla media 6,4. Dietro questo fatto non si è autorizzati a conchiudere che se per ogni elemento solido si conoscessero i limiti di temperatura tra i quali il calore specifico si mantiene sensibilmente costante, i calori atomici dedotti dai calori specifici, in quel modo determinati, si avvicinerebbero di molto alla media 6,4? Se così fosse, la legge di Dulong e Petit, che non è se non una legge di approssimazione, come d'altronde lo sono tutte le leggi fisiche ed in particolare la stessa legge di Mariotte, presenterebbe una maggiore approssimazione.

Checchè ne sia, le variazioni del calore specifico sono considerevoli pei tre soli elementi che sembravano fare eccezione alla legge di Dulong e Petit, il carbonio, il boro ed il silicio. Queste eccezioni, pei recenti lavori di Weber, sono scomparse; infatti, risulta per le ricerche del dotto alemanno, che il calore specifico del carbonio, del silicio e del

boro, cresce colla temperatura e diviene costante a temperature elevate. Il fatto venne dimostrato pel carbonio e pel silicio, e reso probabilissimo pel boro.

Il calore specifico del diamante è vicinissimo a 0,4589, quello della grafite a 0,4670. Pel silicio, è 0,2029 tra 0° e 252°,3; per il boro, esso cresce da 0,1915 a 0,3663 tra — 79° e 263°,6. Weber ammette, senza averlo tuttavia dimostrato, ch'esso si avvicinerebbe di 0,5 a temperatura più elevata. Se si moltiplicano i calori specificati così rettificati pei pesi atomici dei tre elementi in questione, si ottengono pei loro calori atomici dei numeri che si accostano alla media 6,4.

	Carbonio.	Silicio.	Boro.
Calori specifici	0,467	0,203	0,5?
Pesi atomici	12	28	11
Calori atomici	5,6	5,7	5,5

Come interpretare questo risultato, che il calore atomico del carbonio, del boro e del silicio, a basse temperature, è di molto inferiore a quello degli altri elementi solidi? La seguente considerazione può metterci sulla via di questa interpretazione. Perchè il calore atomico di questi tre corpi semplici diventi eguale a quello degli altri elementi solidi, bisognerebbe moltiplicare il loro calore specifico, a basse temperature, per numeri di molto superiori ai veri pesi atomici. Così, nel caso del diamante, per ottenere un risultato sensibilmente conforme a quello che danno gli altri elementi solidi, bisognerebbe moltiplicare il suo calore specifico per 48, cioè per il peso di 4 atomi di carbonio. Il diamante avrebbe questo peso atomico, ed il calore, agendo sopra questo corpo, metterebbe in movimento degli aggregati di atomi, degli atomi condensati, invece di operare so-

pra atomi isolati? La stessa questione si presenta per la grafite. Perchè il suo calore atomico eguagli il prodotto 6,6, bisognerebbe moltiplicare il suo calore specifico, a basse temperature, vale a dire 0,200 per 33. Questo prodotto 6,6 rappresenterebbe il calore atomico della grafite, se il numero 33 esprimesse il suo peso atomico. Per una coincidenza, certamente non fortuita, questo numero 33 è stato considerato da Brodie come il vero peso atomico della grafite, che, secondo questo chimico eminente, formerebbe coll'ossigeno un composto particolare, composto nel quale essa entrerebbe col peso atomico 33. Questa combinazione della grafite ricevette il nome d'*acido grafitico* [1]. Analoghe considerazioni si potrebbero applicare al boro ed al silicio. Ma torna inutile il fermarvisi, essendo questi elementi rientrati nella regola comune, per le ricerche di Weber.

Così la legge di Dulong e Petit non soffre più oggidì una sola eccezione, a condizione che si adottino i pesi atomici contenuti nella tabella a pag. 114, ed è quello l'argomento più sodo che si possa invocare in favore del nuovo sistema di pesi atomici.

Prima di abbandonare questo soggetto, dobbiamo presentare una importante osservazione. La legge dei calori specifici non si applica che ai corpi solidi. Allo stato solido, il bromo vi si conforma; allo stato liquido, in quella vece devia: il suo calore specifico aumenta notevolmente dopo la

[1] È noto che trattando la grafite con acido nitrico e clorato potassico, Brodie ottenne un acido particolare, l'*acido grafitico*, nel quale egli ammette l'esistenza, non del carbonio, ma della grafite come tale. Egli rappresenta la composizione di quest'acido colla formola $Gr^4H^4O^5$, nella quale la grafite possiede il peso atomico 33, che si confonde col suo equivalente termico.

sua liquefazione. Così è generalmente dei liquidi. È noto che il calore specifico dell'acqua è doppio di quello del ghiaccio. Quello del mercurio liquido è parimenti più elevato di quello del mercurio solido, ma in questo caso la differenza è così debole (0,0333 e 0,0325) ch'essa non affetta sensibilmente il valore del calore atomico. Lo stato d'aggregazione dei corpi esercita dunque una certa influenza sull'assorbimento del calore pei loro atomi. Questa influenza è marcatissima per i gas; e, per non rilevare qui se non un solo fatto importante, rammenteremo che il valore atomico dei gas semplici diatomici, idrogeno, ossigeno, azoto, cloro, è sensibilmente la metà del calore atomico degli elementi solidi [1]. Si può rimanere convinti consultando lo specchietto seguente:

	Calori specifici sotto pressione costante.	Pesi atomici.	Prodotti.
Idrogeno . .	3,4090	1	3,409
Ossigeno . .	0,2175	16	3,286
Azoto	0,2138	14	3,113
Cloro	0,1210	35,5	4,295

[1] È un fatto degno di considerazione che, se si deduce il calore atomico dell'idrogeno e dell'ossigeno dal calore molecolare dell'acqua (allo stato di ghiaccio), si ottengono dei valori sensibilmente eguali a quelli dedotti dal calore specifico dell'idrogeno e dell'ossigeno gasosi. Difatti, dietro la legge di Ermanno Kopp e di Woestyn (pag. 122), il calore molecolare dell'acqua, che contiene 3 atomi, deve eguagliare la somma dei calori atomici di questi tre atomi, ed il quoziente di questo calore molecolare per 3, deve rappresentare il calore atomico dell'idrogeno e dell'ossigeno. Ora, il calore specifico del ghiaccio essendo 0,5 si ha

$$\frac{0,5 \times 18}{3} = \frac{9}{3} = 3$$

Al contrario, se si deduce il calore atomico degli elementi dell'acqua, dal calore specifico dell'acqua liquida, si trova naturalmente un valore doppio (6) che si avvicina alla media dei calori atomici degli elementi solidi (6,4).

Per ottenere dei prodotti doppi, bisognerebbe moltiplicare i calori specifici pei pesi atomici raddoppiati, cioè pei pesi molecolari.

Calori molecolari. — Si riconobbe che, in generale, quantità equivalenti di corpi composti che offrono una composizione atomica simile, posseggono ancora lo stesso calore specifico. I prodotti dei calori specifici di questi corpi pei loro pesi molecolari sono sensibilmente eguali, e se si chiama questo prodotto « *calore molecolare* » si può dire che tali corpi posseggono lo stesso calore molecolare, o, con altre parole, che le loro molecole assorbono la stessa quantità di calore perchè la loro temperatura si innalzi di un grado [1].

Come ha fatto notare Ermanno Kopp, questa legge si verifica in un gran numero di casi. Così i nitrati ed i clorati AzO^3R', ClO^3R', i metafosfati ed i metarseniati PhO^3R' e AsO^3R', che offrono una composizione simile, posseggono sensibilmente lo stesso calore molecolare [2]. Lo stesso si verifica pei perclorati ed i permanganati ClO^4R', MnO^4R', pei solfati ed i cromati SO^4M'' e CrO^4M'', pei carbonati CO^3M'' ed i metasilicati SiO^3M''. La legge in questione, appare come una conseguenza della legge Dulong e Petit, secondo la quale bisogna fornire agli atomi dei corpi semplici

[1] Regnault ha espresso questa legge nel modo seguente: i calori specifici dei corpi composti, presentanti le stesse formole chimiche, stanno fra loro in ragione inversa dei loro « equivalenti » (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3ᵉ série, T. XXVI, p. 261).

[2] Il calore molecolare dei nitrati è un po' più leggero di quello dei clorati, dei metafosfati e dei metarseniati, circostanza che tende a provare che il calore atomico dell'azoto è sensibilmente inferiore alla media.

solidi, la stessa quantità di calore per accrescere nello stesso grado la loro energia vibratoria. Donde ne consegue, che a composti simili contenenti lo stesso numero di atomi, si dovrà fornire la stessa quantità di calore per aumentare istessamente l'energia vibratoria di tutti questi atomi. Ne risulta ancora, che il calore molecolare deve crescere col numero degli atomi che compongono la molecola. Ciò concorda coll'osservazione. Quando si paragonano i calori molecolari di un gran numero di composti, si riconosce ch'essi sono formati dalla somma dei calori atomici degli elementi. Difatti, i prodotti dei calori specifici pei pesi molecolari, sono sensibilmente eguali a tante volte 6, 4 (media dei calori atomici) quanti atomi elementari contiene il corpo composto. Esprimendo il prodotto di cui è parola, con CM, si ha

$$\mathrm{CM} = n + 6,4 \text{ [1]}.$$

Questa relazione si verifica per un gran numero di corpi,

[1] Ermanno Kopp. *Comptes rendus*, T. LVI, p. 1254. Woestyn ha enunziata in una maniera generale la legge dei calori specifici dei corpi composti, dicendo, che l'atomo del corpo semplice conserva nel corpo composto in cui si introduce il suo proprio calore specifico. Se dunque si chiamano p, p', p'', i pesi atomici di diversi corpi semplici; c, c', c'', i loro calori specifici, i prodotti $pc, p'c', p''c''$, esprimeranno i loro calori atomici. Sia C il calore specifico di un composto formato da un certo numero n, n', n'', di atomi p, p', p'', il calore molecolare CM di questo composto sarà

$$\mathrm{CM} = npc + n'p'c' + n''p''c'' + \ldots.$$

e siccome dietro la legge di Dulong e Petit $pc = p'c' = p''c''$, si ha

$$\mathrm{CM} = (n + n' + n'' + \ldots.)\, pc$$

pc essendo eguale a 6,4. Questo enunciato esprime la stessa proposizione come quella data nel testo, secondo E. Kopp.

principalmente pei cloruri, bromuri, ioduri ed anche pei cloruri doppi complessi, contenenti fino a sette od anche nove atomi elementari [1], come ZnK^2Cl^4 e PtK^2Cl^6. In alcuni casi, essa può servire d'indiretta verificazione pei pesi atomici. Così Regnault fece osservare da molto tempo che i cloruri di stagno, di titanio, di silicio, posseggono insensibilmente lo stesso calore molecolare, a condizione che si rappresentino con formole simiglianti, RCl^4, nelle quali $n = 5$.

Infatti si ha:

	Calori specifici.	Pesi molecolari.	Prodotti. (Calori molecolari).
Cloruro di stagno. .	0,1413	260	36,7
» di titanio. .	0,1813	190	31,8
» di silicio . .	0,1907	170	32,4

Si vede che i prodotti (C M) sono sensibilmente eguali, il che costituisce un argomento in favore del peso molecolare 170 del cloruro di silicio, $SiCl^4$, e conseguentemente del pèso atomico 28 pel silicio.

In generale, la legge di E. Kopp e di Woestyn, testè applicata, fornisce il mezzo di dedurre, in una moltitudine di casi, il calore atomico dei corpi semplici, dal calore molecolare delle loro combinazioni. Ecco alcuni esempi. Secondo Regnault, i calori specifici del cloruro, bromuro ed ioduro di piombo, sono i seguenti: 0, 0664 — 0, 0533 — 0, 0427. Se noi moltiplichiamo questi numeri per i pesi molecolari 277, 4 — 366, 2 — 460, 1 dei tre composti nei quali noi supponiamo $n = 3$, otteniamo i prodotti:

[1] Essa offre tuttavia alcune eccezioni che sono relative a certi solfuri ed ossidi metallici (E. Kopp).

$PbCl^2$ 18,4
$PbBr^2$ 19,5
PbI^2 19,6

Sottraendo da questi tre prodotti il calore atomico del piombo 6,5 si ottengono i numeri 11,9 — 13,0 — 13,1 che rappresentano le capacità calcrifiche dei *due* atomi di cloro, di bromo, di iodio contenuti nel cloruro, nel bromuro, nell'ioduro di piombo. La metà di questi numeri, cioè 5,9 — 6,5 — 6,55, rappresenta quindi il calore atomico del cloro, del bromo e dell'iodio, e si scorge che il calore atomico del cloro contenuto in un cloruro solido, si avvicina sensibilmente alla media 6,4. E questa conclusione sembra legittima, perchè il cloruro di piombo offre certamente la stessa composizione atomica del bromuro e dell'ioduro. Del resto, l'accordo che noi qui constatiamo tra i calori atomici calcolati ed i calori atomici dedotti dalla diretta osservazione, per Br e per I, non avrebbe luogo se noi facessimo un'altra ipotesi sulla costituzione dei composti di cui si tratta, per esempio se ponessimo $n=2$. Più oltre, entreremo in particolari sopra quest'argomento.

Aggiungiamo che Regnault potè dedurre il calore atomico dei metalli alcalini, potassio, sodio, litio, dalla capacità calorifica delle loro combinazioni, e che i valori così calcolati si trovarono d'accordo coi risultati delle esperienze dirette, istituite più tardi coi metalli isolati.

Conviene osservare altresì che gli equivalenti termici dei metalli, come Regnault li dedusse dai loro calori specifici, si confondono coi nostri pesi atomici, e che l'illustre fisico riconobbe da molto tempo l'alto valore della legge di Dulong e Petit per la fissazione dei pesi atomici [1].

[1] Vedi la nota a pag. 130.

Ecco un ultimo esempio nell'ordine d'idee di cui ci intratteniamo.

Il peso atomico del mercurio è 100 o 200? Nel primo caso se noi rappresentiamo 100 di mercurio con *Hg*, i cloruri, i bromuri, gli ioduri mercurosi e mercurici, sono rappresentati dalle formole seguenti:

Composti mercurosi.	Composti mercurici.
Hg^2Cl	$HgCl$
Hg^2Br	$HgBr$
Hg^2I	HgI

Nel secondo caso, se noi rappresentiamo 200 di mercurio col simbolo Hg, essi sono formati di:

Composti mercurosi.	Composti mercurici.
Hg^2Cl^2	$HgCl^2$
Hg^2Br^2	$HgBr^2$
Hg^2I^2	HgI^2

Giudicandone dai calori specifici di questi composti, è il secondo sistema di formole che bisogna preferire. Infatti, assumendo per peso atomico del mercurio 200, si ha pei composti mercurosi $n = 4$, e pei composti mercurici $n = 3$, ed i calori molecolari che si possono calcolare, dietro la formola $C M = n \times 6,4$, sono sensibilmente eguali a quelli che si deducono direttamente dai calori specifici dati dall'esperienza.

Formole.	Calori specifici.	Pesi molecolari. — Hg = 200	Prodotti dei calori specifici pei pesi molecolari. — Calori molecolari sperimentali.	Calori molecolari calcolati. — $n \times 6,4$
$HgCl^2$	0,0689	271	18,67	19,2
HgI^2	0,0420	454	19,06	19,2
Hg^2Cl^2	0,05205	471	21,51	25,6
Hg^2I^2	0,0385	654	25,18	25,6

Qui l'accordo è sensibilissimo tra i valori calcolati e quelli dedotti dall'osservazione. Non sarebbe più così se si adottasse il primo sistema di formole dove si ha $n=2$ pei composti mercurici e $n=3$ pei composti mercurosi.

Formole.	Calori specifici.	Equivalenti. Hg = 100	Prodotti dei calori specifici per gli equivalenti. — Calori molecolari osservati.	Calori degli equivalenti calcolati. — $n \times 3,2$
*Hg*Cl	0,0689	135,5	9,33	6,4
*Hg*I	0,0420	227	9,53	6,4
Hg^2Cl	0,05205	235,5	12,25	9,6
Hg^2I	0,0385	327	12,59	9,6

Aggiungiamo un ultimo rimarco. Se le considerazioni tratte dai calori specifici dei composti clorati e bromati del mercurio, sono di natura da fissare la nostra scelta tra i numeri 100 e 120 pei pesi atomici del mercurio, è evidente, d'altra parte, ch'esse non gettano nessuna luce sulla questione di sapere se bisogna raddoppiare o no le formole dei composti mercurosi. Alla formola Hg^2Cl^2, Cannizzaro preferisce la formola semplice HgCl, che si accorda colla densità di vapore del calomelano. Noi rigettiamo l'ultima formola per la ragione che il vapore del calomelano presenta una densità anomala (pag. 106); perchè, raddoppiando la formola, si moltiplica in realtà per *due* ciascuno dei membri della equazione $CM = n \times 6,4$, che, in allora, ci lascia nell'incertezza per risolvere la questione proposta. Lo stesso si verifica per altri casi.

Volatilità molecolari. — Bunsen ha scoperto una curiosa

relazione tra i pesi molecolari di alcuni sali, particolarmente dei sali aloidi, e la loro volatilità. Si espongano pesi eguali (1 centigrammo, per esempio) di cloruri, bromuri od ioduri alcalini nella regione più calda di uno stesso becco di Bunsen; si osserverà che in queste condizioni, nelle quali le quantità di calore fornite durante lo stesso tempo sono sensibilmente le stesse, questi diversi sali si volatilizzeranno in tempi assai ineguali e, con piccola differenza, inversamente proporzionali ai loro pesi molecolari, per modo che, moltiplicando i tempi di volatilizzazione pei pesi molecolari, si ottengono dei prodotti che, senza essere eguali, si accostano sensibilmente ad un valore medio (4977). La tabella seguente dà, secondo Bunsen, i tempi di volatilizzazione, in secondi, di 1 centigrammo di diversi sali aloidi. Noi vi abbiamo aggiunto i pesi molecolari corrispondenti ed i prodotti di questi pesi molecolari pei tempi di volatilizzazione.

Sali.	Tempi di volatilizzazione.	Pesi molecolari.	Prodotti
Cloruro di cesio	31,3	166	5258
Ioduro di potassio	29.8	165	4931
Cloruro di sodio	81,25	58,5	4929
Cloruro di litio	114,0	42,5	4845
Cloruro di potassio	65,4	74,6	4879
Bromuro di sodio	48,8	102,7	5012
Bromuro di potassio	41,6	118,8	4942
Cloruro di rubidio	38,6	120,7	4659
Ioduro di sodio	35,7	149,5	5337
		Media	4977

Come si vede, i prodotti variano tra i numeri 4659 e 5337, cioè nella proporzione di 1 a 1,14, mentre i tempi di volatilizzazione variano tra i numeri 29,8 e 114, cioè nella proporzione di 1 a 3,8. Questo risultato, sebbene non sia

che approssimativo, è significativo, e non bisogna dimenticare che le difficoltà sperimentali non ammettono guari una maggiore approssimazione. Esso mostra che in una fiamma egualmente calda si volatilizza, nello stesso tempo, lo stesso numero di molecole dei sali aloidi, o con altre parole, che le *volatilità molecolari* sono le medesime.

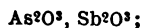
VII.

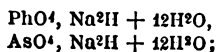
IL NUOVO SISTEMA DI PESI ATOMICI È IN ARMONIA COLLA LEGGE DELL'ISOMORFISMO.

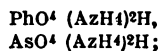
La dimostrazione di questo punto non sarà nè lunga, nè difficile. Si vide nel capitolo precedente (pagina 57) quale partito aveva Berzelius ricavato dall'isomorfismo per la fissazione di alcuni pesi atomici, come quelli dell'alluminio, del ferro. Il principio che lo guidava in queste considerazioni, era esatto: bisogna adottare pei corpi semplici dei pesi atomici tali come le combinazioni analoghe ed isomorfe ricevono delle formole simili. Questo principio è rispettato dal nuovo sistema di pesi atomici.

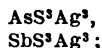
Senza volere qui enumerare tutti i casi d'isomorfismo che presentano le combinazioni degli elementi analoghi, ricordiamo soltanto i seguenti:

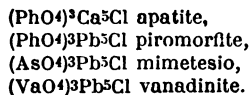
gli ossidi,

$$As^2O^3, Sb^2O^3;$$

i fosfati e gli arseniati di sodio,

$$PhO^4, Na^2H + 12H^2O,$$
$$AsO^4, Na^2H + 12H^2O;$$

i sali d'ammonio corrispondenti,

$$PhO^4 (AzH^4)^2H,$$
$$AsO^4 (AzH^4)^2H;$$

il solfarsenito ed il solfoantimonito d'argento,

$$AsS^3Ag^3,$$
$$SbS^3Ag^3;$$

i fosfati, gli arseniati ed i vanadati isomorfi, del gruppo dell'apatite,

$(PhO^4)^3Ca^5Cl$ apatite,
$(PhO^4)^3Pb^5Cl$ piromorfite,
$(AsO^4)^3Pb^5Cl$ mimetesio,
$(VaO^4)^3Pb^5Cl$ vanadinite.

Noi ritorneremo sopra quest'ultimi composti. Ci limitiamo per ora a far osservare che, dopo i lavori di Roscoe, il vanadio ha ricevuto un peso atomico tale, che la vanadinite, che è isomorfa coll'apatite, è rappresentata da una formola analoga; secondariamente, che il calcio ed il piombo, metalli bivalenti nel nuovo sistema di pesi atomici, non potrebbero rimpiazzarsi nei composti isomorfi che prendiamo a considerare, da metalli univalenti, come il potassio o il sodio.

Quest'ultimo punto merita di essere posto in evidenza. La legge dell'isomorfismo ci insegna che i metalli alcalini ai quali non abbiamo unito l'argento, perchè univalente com'essi, formano un gruppo a parte, nettamente separato dai diversi gruppi di metalli bivalenti, come il magnesio ed il calcio, il bario, lo stronzio, il piombo, ecc. Il solfato ed il seleniato d'argento,

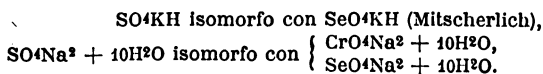
$$SO^4Ag^2,$$
$$SeO^4Ag^2,$$

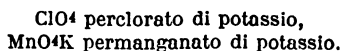
non sono isomorfi col solfato ed il seleniato di sodio anidro,

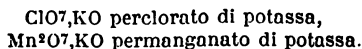
SO^4Na^2,
SeO^4Na^2?

D'altra parte, i solfati ed i seleniati, i permanganati ed i perclorati alcalini, sono isomorfi tra loro e non coi sali corrispondenti della serie del magnesio. Così si ha:

SO^4KH isomorfo con SeO^4KH (Mitscherlich),

$$SO^4Na^2 + 10H^2O \text{ isomorfo con } \begin{cases} CrO^4Na^2 + 10H^2O, \\ SeO^4Na^2 + 10H^2O. \end{cases}$$

Lo stesso rimarco si applica al perclorato ed al permanganato di potassio, ai quali il nuovo sistema di pesi atomici permette di attribuire formole simili:

ClO^4 perclorato di potassio,
MnO^4K permanganato di potassio.

Nella notazione in equivalenti, si scriverà:

ClO^7,KO perclorato di potassa,
Mn^2O^7,KO permanganato di potassa.

L'isomorfismo dei cromati e dei manganati coi solfati ed i seleniati, merita del pari d'essere notato: esso aveva determinato Berzelius a ridurre di metà i pesi atomici ch'egli aveva fin'allora attribuiti al cromo ed al manganese.

L'isomorfismo dei cloruri, bromuri, ioduri, cloroplatinati alcalini, è troppo noto perchè sia necessario d'insistervi. Si ammette che il solfuro d'argento ed il solfuro ramoso [1]

[1] L'isomorfismo del solfuro ramoso e del solfuro d'argento ha inspirato a V. Regnault le seguenti riflessioni, esposte nella 2ª edizione del suo *Cours élémentaire de chimie*, pag. 316:

« Il solfuro d'argento naturale è isomorfo col sottosolfuro di rame « naturale Cu^2S; sembra che questi due solfuri possano sostituirsi in

sono isomorfi, almeno nelle loro combinazioni; questi solfuri ricevono delle formole atomiche analoghe:

Ag^2S solfuro di argento,
Cu^2S solfuro ramoso;

« qualsiasi proporzione, per esempio nei *fahlerz*. Noi abbiamo detto « che questo isomorfismo non esisteva che tra corpi offrenti le stesse « formole chimiche, e noi ci siamo spesso fondati sopra questa legge « per stabilire gli equivalenti dei corpi semplici. Ma il solfuro d'ar- « gento presenterebbe una eccezione alla legge, se noi scrivessimo la « sua formola AgS, cioè se noi adottassimo per equivalente dell'ar- « gento il numero 1350. Questa considerazione ha determinato parec- « chi chimici a dare al solfuro d'argento la formola Ag^2S, quella Ag^2O « al nostro protossido d'argento ed a prendere il numero 675 per l'equi- « valente dell'argento. Questo modo di vedere è confermato da parec- « chie altre circostanze sulle quali conviene che ci soffermiamo alcun « poco. I fisici hanno dimostrato con un gran numero d'esperienze che « esisteva una relazione semplicissima tra i calori specifici ed i loro « equivalenti chimici. Questa legge consiste in ciò che *i calori speci- « fici dei corpi semplici sono fra loro, press'a poco, in ragione in- « versa dei loro equivalenti*. Ora, l'argento non soddisfa a questa « legge se non si ammette per il suo equivalente il numero 675. Inoltre, « si riconobbe pei calori specifici dei corpi composti, una legge ana- « loga a quella indicata pei corpi semplici. Questa legge consiste nel « dire che i *calori specifici dei corpi composti aventi la stessa for- « mola, sono tra loro, presso a poco, in ragione inversa dei numeri « che rappresentano gli equivalenti chimici di questi corpi composti*. « Ora, i solfuri d'argento e di rame soddisfano a questa legge se si « ammette la formola Ag^2S pel solfuro d'argento.

« Ma se si scrive la formola del solfuro d'argento, Ag^2S e, per con- « seguenza, quella del nostro protossido d'argento Ag^2O, si dovrà scri- « vere la formola della soda Na^2O e non NaO, come abbiamo fatto « fin qui, perchè noi abbiamo veduto che il solfato d'argento era iso- « morfo col solfato di soda anidro, essendo i sali di potassa e di litina « isomorfi coi sali corrispondenti di soda, quand'essi contengono le « stesse quantità d'acqua di cristallizzazione, si dovrà formolare la « potassa, K^2O e la litina, Li^2O, ecc. »

mentre nella notazione in equivalenti si attribuivano loro le formole disparate:

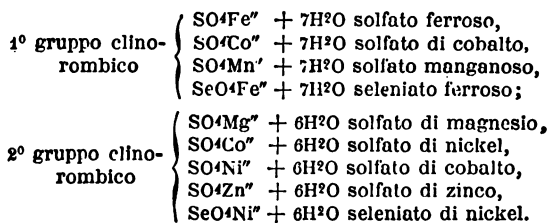
Ag^2S solfuro d'argento,
Cu^2S solfuro di rame.

D'altra parte, i metalli i cui pesi atomici furono raddoppiati da Cannizzaro, presentano numerosi casi d'isomorfismo e formano un gruppo perfettamente distinto dal precedente. A tutti è noto l'isomorfismo dei nitrati di bario, di stronzio, di piombo, che cristallizzano in ottaedri, dei carbonati isomorfi collo spato d'Islanda, che, cristallizza in romboedri, cioè:

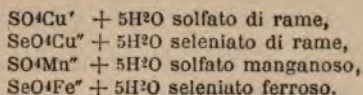
CO^3Ca'' carbonato di calcio (spato d'Islanda),
CO^3Mg'' carbonato di magnesio (giobertite),
CO^3Mn'' carbonato manganoso (diallogite),
CO^3Fe'' carbonato ferroso (siderosio),
CO^3Zn'' carbonato di zinco (smithsonite).

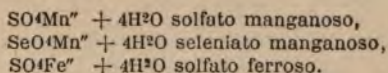
I solfati ed i seleniati clinorombici della serie magnesiaca, che cristallizzano gli uni con 7, gli altri con 6 molecole d'acqua, formano due gruppi isomorfi, cioè:

1° gruppo clinorombico:
$SO^4Fe'' + 7H^2O$ solfato ferroso,
$SO^4Co'' + 7H^2O$ solfato di cobalto,
$SO^4Mn'' + 7H^2O$ solfato manganoso,
$SeO^4Fe'' + 7H^2O$ seleniato ferroso;

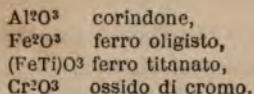
2° gruppo clinorombico:
$SO^4Mg'' + 6H^2O$ solfato di magnesio,
$SO^4Co'' + 6H^2O$ solfato di nickel,
$SO^4Ni'' + 6H^2O$ solfato di cobalto,
$SO^4Zn'' + 6H^2O$ solfato di zinco,
$SeO^4Ni'' + 6H^2O$ seleniato di nickel.

Cosa curiosa, in alcune circostanze, questi stessi solfati e seleniati possono cristallizzare in prismi ortorombici, e, secondo Mitscherlich, i solfati, i seleniati di nickel ed il seleniato di zinco (con 7 molecole di acqua) in prismi quadratici: essi sono quindi isodimorfi.

Notiamo ancora i solfati ed i seleniati isomorfi che cristallizzano, nel sistema anortico, con 5 molecole di acqua, cioè:

$SO^4Cu'' + 5H^2O$ solfato di rame,
$SeO^4Cu'' + 5H^2O$ seleniato di rame,
$SO^4Mn'' + 5H^2O$ solfato manganoso,
$SeO^4Fe'' + 5H^2O$ seleniato ferroso.

Altri solfati e seleniati isomorfi cristallizzano, con 4 molecole di acqua, in prismi clinorombici, cioè:

$SO^4Mn'' + 4H^2O$ solfato manganoso,
$SeO^4Mn'' + 4H^2O$ seleniato manganoso,
$SO^4Fe'' + 4H^2O$ solfato ferroso.

Non dimentichiamo infine, nell'ordine delle combinazioni di cui è parola, i solfati doppi isomorfi della serie magnesiana SO^4M'', $SO^4R^2 + 6H^2O$ che cristallizzano in prismi clinorombici e che sono assai numerosi, potendo M essere rappresentato dal magnesio, dallo zinco, dal nickel, dal cobalto, dal ferro, dal cadmio, dal rame, e R' dal sodio, dal potassio, dall'ammoniaca, ma non da un metallo dell'altro gruppo.

Pei metalli alcalini, non si conosce alcun sesquiossido: ne esistono di importanti e caratteristici nel gruppo dei metalli i cui pesi atomici furono da Cannizzaro raddoppiati. Rammentiamo i sesquiossidi di alluminio, di ferro, di manganese, di cromo, che offrono dei casi d'isomerismo degni d'essere notati. I seguenti ossidi cristallizzano nel sistema romboedrico:

Al^2O^3 corindone,
Fe^2O^3 ferro oligisto,
$(FeTi)O^3$ ferro titanato,
Cr^2O^3 ossido di cromo.

Tutti questi corpi ricevono delle formole analoghe, come

le loro combinazioni isomorfe, tra le quali distinguiamo gli spinelli e gli allumi che cristallizzano nel sistema regolare:

MgO,Al^2O^3 spinello,
FeO,Fe^2O^3 ossido di ferro magnetico,
MgO,Fe^2O^3 pleonasto,
ZnO,Al^2O^3, gahnite,
ZnO,Fe^2O^3 franklinite.

Gli spinelli formano un gruppo isomorfo assai naturale, e si sa che i loro elementi metallici spesso si rimpiazzano in un solo e stesso cristallo, senza che cambi la forma. Così, a cagione d'esempio, si riscontrano dei cristalli di franklinite nei quali Zn è rimpiazzato da Fe o da Mn e Fe^2 da Mn^2.

Torna inutile qui di compilare l'elenco completo degli allumi $(SO^4)^3 M^2 SO^4 R^2 + 24 H^2O$, nel quale M è dell'alluminio, del ferro, del manganese, del cromo; R del potassio, del sodio, dell'ammonio.

Gli esempi citati mostrano che il nuovo sistema di pesi atomici è in armonia colla legge dell'isomorfismo: gli elementi isomorfi hanno ricevuto dei pesi atomici tali che le combinazioni simili in cui entrano questi elementi, ricevono formole analoghe. Esponendo le origini di questa scoperta, abbiamo già indicato il partito che si potè ritrarne, in alcuni casi, per la fissazione dei pesi atomici, quando, per un dato elemento, le considerazioni d'ordine chimico lasciano la scelta tra parecchi valori.

Del resto, noi dobbiamo fare alcune riserve a proposito delle indicazioni che si possono ricavare dall'isomorfismo, per la fissazione dei pesi atomici.

Primieramente, bisogna intendersi in modo chiaro sulla definizione dell'isomorfismo. Tutti i corpi che offrono forme

identiche, anche con una composizione simile, non sono necessariamente isomorfi. Perchè lo siano, bisogna che gli elementi riputati isomorfi possano sostituirsi in un solo e medesimo cristallo, come ciò ha luogo, per esempio, per l'argento rosso $Sb\,S^3\,Ag^3$ (argiritrosio) e per la proustite, $As\,S^3\,Ag^3$, per gli spinelli, i granati, gli allumi, ecc. Ma ecco altri corpi che presentano forme identiche ed una simile composizione e che nullameno non sono isomorfi, come qualche volta si ammette:

AzO^3Na nitrato sodico,
Co^3Ca carbonato di calce (spato d'Islanda).

AzO^3K nitrato potassico (nitro),
Co^3Ca carbonato calcico (aragonite).

Ma non bisogna dimenticare che: dato il numero immenso delle combinazioni chimiche ed il numero limitato delle forme fisiche ch'esse possono affettare, può avvenire che combinazioni dissimili rivestano la stessa forma senza che perciò si sia autorizzati a considerarle come isomorfe. Così è, a cagione d'esempio, per i due ioduri di mercurio $Hg^2\,I^2$ e $Hg\,I^2$, che entrambi cristallizzano nel sistema quadratico ed i cui angoli sono sensibilmente gli stessi, come dimostrò recentemente Des-Cloizeaux. Si deve conchiudere ch'essi sono realmente isomorfi? Ciò non mi sembra ammissibile: non si potrebbe farlo legittimamente se non nel caso che si trovassero dei cristalli ben definiti in cui fossero mescolati i due ioduri.

Secondariamente, può succedere altresì che combinazioni aventi una struttura atomica diversa cristallizzino sotto la stessa forma e siano veramente isomorfi. Nessuno negherà

l'isomorfismo del cloruro di potassio col cloruro di ammonio, dell'allume ammoniacale coll'allume ordinario, e tuttavia il gruppo ammonio, $Az\,H^4$, offre una struttura atomica ben diversa dal potassio, K.

Uno dei chimici più eminenti e più competenti in queste materie, Marignac, riguarda come isomorfi i fluoruri doppi di titanio, gli ossifluoruri doppi di niobio e gli ossifluoruri doppi di tungsteno. Egli riconobbe che i fluosali ed i fluossisali seguenti, che sono a base di potassio e di rame, cristallizzano sotto forme sensibilmente identiche [1]:

Sali di potassio	$K^2TiFl^6H^2O$;	K^2NbFl^5O,H^2O;	$K^2WFl^4O^2,H^2O$.
Sali di rame	$CuTiFl^6,4H^2O$;	$CuNbFl^5O,4H^2O$;	$CuWFl^4O^2,4H^2O$.

Lo stesso si verifica pei fluosali di zinco che formano la serie seguente:

Fluosilicato di zinco	$ZnSiFl^6,6H^2O$,
Fluotitanato di zinco	$ZnTiFl^6,6H^2O$,
Fluostannato di zinco	$ZnSnFl^6,6H^2O$,
Fluossiniobato di zinco	$ZnNbOFl^5,6H^2O$,
Fluossimolibdato di zinco	$ZnMoO^2Fl^4,6H^2O$.

L'isomorfismo dei fluosilicati, dei fluotitanati e dei fluostannati è facile a comprendersi: questi sali presentano una composizione atomica simile; ma, per fare rientrare nella legge di Mitscherlich l'isomorfismo dei fluoruri precedenti cogli ossifluoruri, è necessario ammettere con Marignac, che l'ossigeno ed il fluoro sono elementi isomorfi e possono rimpiazzarsi, per conseguenza, nelle combinazioni, atomo ad atomo, senza che ne risulti un cambiamento di forma.

Da ciò che precede, si vede che la legge dell'isomorfismo lascia campo ad alcune difficoltà e richiede d'essere

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXIV.

applicata con prudenza alla determinazione dei pesi atomici. Veramente non si può trarne un utile partito, dal punto di vista sotto cui qui la si considera, che limitandola ad alcuni gruppi di corpi analoghi e sottoponendo le conclusioni alle quali può condurre, ad un rigoroso controllo. Ecco un esempio. Noi abbiamo ricordate le combinazioni del niobio: aggiungiamo che Marignac ha fatto dell'isomorfismo un uso molto giudizioso per la fissazione del peso atomico del niobio e del tantalio. Il fluoruro doppio di niobio e di potassio è isomorfo col fluoruro doppio di tantalio e di potassio: gli acidi tantalico $Ta^2 O^5$ e niobico N^2O^5 devono quindi ricevere delle formole analoghe, ed il peso atomico del tantalio diventa 182 se quello del niobio è 94. Ora, quest'ultimo peso atomico deriva dalla densità di vapore del cloruro di niobio $Nb\ Cl^5$ che è stata determinata da E. Deville e Troost.

In questo modo la legge dell'isomorfismo fornisce dei preziosi orizzonti quando si possono combinare le indicazioni ch'essa dà, cogli insegnamenti positivi ricavati dalla legge dei volumi o dalla legge dei calori specifici. Per la determinazione dei pesi atomici e dei pesi molecolari, quest'ultime leggi apportano alla chimica un soccorso più efficace della legge dell'isomorfismo, sebbene l'enunciato di queste leggi non sia rigorosamente esatto dal punto di vista fisico. Noi lo abbiamo già fatto notare, per quanto riguarda la legge dei calori specifici (pag. 116) che è una legge d'approssimazione. La stessa considerazione si applica, sebbene in un grado minore, alle leggi dei volumi. Infatti, le leggi di Gay Lussac e quelle di Avogadro ed Ampère sono sotto la dipendenza della legge di Mariotte e devono in qualche modo seguirne le variazioni.

CAPITOLO VI.

IL NUOVO SISTEMA DEI PESI ATOMICI RISPETTA E PERMETTE DI METTERE IN EVIDENZA LE ANALOGIE CHE ESISTONO TRA I CORPI.

DUMAS — MENDÉLÉEFF.

I.

Il nuovo sistema di pesi atomici permette di porre in evidenza le numerose analogie scoperte in chimica, sia tra gli stessi elementi, sia tra le combinazioni, sia tra le reazioni. Ciò si riferisce alle questioni più diverse e più elevate della scienza. È un vasto capitolo, che potrebbesi lungamente sviluppare. Noi tenteremo di abbozzarlo.

La chimica non è soltanto un'immensa raccolta di fatti, è la scienza che insegna a classificarli ed a coordinarli. E la classificazione deve cominciare cogli stessi elementi. È noto che da lungo tempo diversi tentativi si fecero in questa direzione. Il primo, che è stato il più felice, si deve a Dumas. Ammessa la distinzione tra i metalli ed i metalloidi, Dumas propose di dividere quest'ultimi in 5 famiglie, cioè: quella dell'idrogeno, del cloro, dello solfo, del fosforo

e del boro. Il principio di questa classificazione era quello del metodo naturale: ravvicinare i corpi che formano combinazioni analoghe. Senza insistere per ora sopra questo punto, che svilupperemo più tardi, noi ci limitiamo a ricordare la ripartizione che Dumas fece dei metalloidi in cinque famiglie [1]:

1ª famiglia. Idrogeno.

2ª famiglia. Fluoro, cloro, bromo, iodio.

3ª famiglia. Selenio, solfo. Appendice, ossigeno.

4ª famiglia. Fosforo, arsenico. Appendice, azoto.

5ª famiglia. Boro, silicio. Appendice, carbonio.

A questo tentativo di classificazione il tempo ha apportato pochi cambiamenti. I corpi aggiunti in appendice, divennero i capi della loro rispettiva famiglia. Il boro ha dovuto essere separato dal carbonio e dal silicio. Ecco tutto. Per i metalli, si tentò da molto tempo di stabilire dei gruppi dello stesso genere. Ma qui il problema è assai più complesso, per la ragione che per un gran numero di metalli, le analogie sono meno pronunciate, e che fra i termini estremi di ciascun gruppo si manifestano alcune divergenze nelle proprietà e nella forma delle combinazioni. Alcuni metalli servono così di transizione tra i diversi gruppi, e questi termini intermediari tornano di imbarazzo alla classificazione. Nullameno si stabilirono diverse famiglie di metalli. Citiamo in primo luogo il gruppo dei metalli alcalini,

[1] *Traité de chimie appliquée aux arts*. T. I. Introduzione, p. LXXVII. La denominazione di *metalloidi* è di Simon, che l'ha proposta nel 1808, per designare i metalli alcalini e terrosi, somiglianti ai metalli propriamente detti. Nel 1811, Berzelius applicò questa denominazione di «metalloidi» agli elementi non metallici. (E. Kopp. *Geschichte der Chemie*. T. III, p. 96).

ai quali si può aggiungere, come appendice, l'argento, il tallio e, fino ad un certo punto, il rame e l'oro.

Un secondo gruppo comprende:

Il calcio,
Lo stronzio,
Il bario.

Ai quali si può aggiungere da un lato:

Il piombo,

dall'altro:

Il magnesio,
Lo zinco,
Il cadmio.

Il cobalto, il nickel, il ferro ed il manganese si riannettono alla serie precedente per mezzo dello zinco. Ma questo gruppo presenta alcune difficoltà per la classificazione, perchè il ferro ed il manganese, che offrono alcune analogie coi metalli della serie magnesiana, si avvicinano, da un altro lato, al cromo ed anche all'alluminio.

Un altro gruppo di metalli si connette col silicio e comprende:

Il titanio,
Il zirconio,
Lo stagno.

Alla famiglia dell'azoto, del fosforo e dell'arsenico si riannettono i seguenti metalli:

Il vanadio,
L'antimonio,
Il bismuto,
Il niobio,
Il tantalio.

Il molibdeno ed il tungsteno offrono molte analogie tra loro e si connettono col bromo e coll'uranio.

Il rame riesce difficile da classificare. Per la forma delle sue combinazioni, non è allontanato dal mercurio; ma pre-

senta ancora delle analogie coll'argento e si avvicina, da questo lato, ai metalli alcalini.

Finalmente i metalli che accompagnano il platino furono sempre raccolti in una stessa famiglia, che si può suddividere in tre tribù, cioè: rutenio-osmio, rodio-iridio, palladio-platino.

I metalli che fanno parte di queste famiglie o tribù, sono caratterizzati dall'analogia delle combinazioni ch'essi formano coi metalloidi, particolarmente coll'ossigeno e col cloro, perchè in questo caso le combinazioni idrogenate fanno sfortunatamente difetto. I composti in questione ricevono forme analoghe per uno stesso gruppo di metalli, se a quest'ultimi si attribuiscono dei pesi atomici convenienti. Da un gruppo all'altro, i metalli differiscono per la forma delle loro combinazioni. Ciò è conosciuto, e questo punto sarà sviluppato più innanzi. Ciò che si ignorava, e che venne perfettamente stabilito da alcuni anni, si è, che le proprietà caratteristiche degli elementi, proprietà che determinano le loro forme di combinazione, sono sotto la dipendenza dei pesi atomici.

Diversi scienziati, Gladstone, Cooke, Pettenkofer, Odling, Kremers, Dumas aveano segnalato certe relazioni numeriche fra i pesi atomici dei corpi appartenenti ad uno stesso gruppo.

Così, per citare dietro Dumas, alcuni esempi, si notano i rapporti semplicissimi tra gli « equivalenti » dei corpi appartenenti alle famiglie dell'ossigeno, del litio, del magnesio. I numeri che esprimono questi « equivalenti » fanno parte di progressioni aritmetiche $a + xd$:

	Ossigeno.	Solfo.	Selenio.	Tellurio.
$a=8$	8	16	40	64
$d=8$	a	$a+d$	$a+4d$	$a+7d$

	Litio.	Sodio.	Potassio.	
a = 7	7	23	39	
d = 2 × 8	a	a + d	a + 2d	
	Magnesio.	**Calcio.**	**Stronzio.**	**Bario.**
a = 12	12	20	44	68
d = 8	a	a + d	a + 4d	a + 7d

Si osserverà, e Pettenkofer aveva già rilevato questo fatto, che per queste tre famiglie le differenze tra gli equivalenti degli elementi analoghi sono rappresentati da 8 o da un multiplo di 8.

Per le famiglie del fluoro e dell'azoto, si trovano i rapporti seguenti, che sono un po' meno semplici:

	Fluoro.	Cloro.	Bromo.	Iodio.	
a = 19	19	35.5	80	127	
d = 16,5	a	a + d	a + 2d + d'	2a + 2d + 2d'	
d' = 28					
	Azoto.	**Fosforo.**	**Arsenico.**	**Antimonio.**	**Bismuto.**
a = 14	14	31	75	119	207
d = 17	a	a + d	a + d + d'	a + d + 2d'	a + d + 4d'
d' = 44					

Il confronto di queste relazioni numeriche condusse ad un ingegnoso ravvicinamento: se i radicali omologhi della chimica organica sono formati per l'aggiunta ad un dato composto di *n* CH^2, non è egli permesso di supporre che gli stessi metalli sono formati per addizione a radicali primordiali, di una stessa specie di materia, che differisce soltanto pel suo modo di condensazione? Era l'ipotesi di Prout che faceva la sua apparizione sotto un' altra forma, ma senza ammettere, anche così trasformata, una definitiva conclusione. Nullameno, di tutti questi fatti e di tutte queste considerazioni, questa si può ritenere: le proprietà dei corpi sono sotto la dipendenza dei pesi atomici, e, quando

si osserva tra un certo gruppo di corpi semplici una grande analogia, si constata del pari una certa regolarità nell'accrescimento dei loro pesi atomici.

II.

In questi ultimi anni, i lavori di Mendéléeff hanno maggiormente chiarite le relazioni che esistono tra i pesi atomici dei corpi semplici e le loro proprietà. Quest' ultime sono funzioni dei pesi atomici, e questa funzione è *periodica.* Tal' è la proposizione enunciata dal chimico russo. Essa non è punto limitata a tale o tal'altro gruppo di elementi: ma abbraccia tutti i corpi semplici della chimica. Essa non si limita a ricercare certe analogie, ma considera l'insieme delle proprietà fisiche e chimiche. Essa è semplice nel suo principio, feconda nelle sue conseguenze. Tutti gli elementi sono disposti in un solo quadro dietro il valore crescente dei loro pesi atomici. Si constata allora che i numeri esprimenti questi pesi atomici non differiscono da un elemento all'altro, che di alcune unità. Si osserva ancora che le proprietà si modificano gradatamente, coll'accrescimento del peso atomico; ma queste modificazioni non progrediscono in una maniera continua, dal primo termine fino all'ultimo: esse percorrono parecchi cicli o periodi. Le differenze tra i pesi atomici degli elementi vicini, sono sensibilmente eguali, ma nol sono rigorosamente. E si constata altresì in alcuni casi delle deviazioni piuttosto considerevoli, come se esistessero delle lacune fra due elementi vicini. Mendéléeff ne ha indicate parecchie. E, cosa rimarchevole, una di queste lacune è stata di poi colmata. Il gallio di Lecoq de Boisbaudran aveva il suo posto se-

gnato nel quadro di Mendéléeff. Dietro il numero, molto prossimo al vero, assegnato al suo peso atomico, la sua densità era stata esattamente preveduta. È dunque una sintesi potente, quella del chimico russo, e sarà necessario che d'ora innanzi se ne tenga conto, tutte le volte che si tratterà di classificare i corpi dietro le loro proprietà e le loro reazioni, o in una parola, di vedere le cose della chimica dall'alto e nel loro complesso.

Per esporre il concetto di Mendéléeff, scegliamo un primo esempio:

Prendiamo i 14 elementi i cui atomi sono, dopo quello dell'idrogeno, i più leggeri, e disponiamoli in due serie orizzontali, secondo la progressione dei loro pesi atomici.

Li = 7; Gl = 9,4; Bo = 11; C = 12; Az = 14; O = 16; Fl = 19

Na = 23; Mg = 24; Al = 27,3 Si = 28; Ph = 31; S = 32; Cl = 35,5

In questi due gruppi di corpi semplici le proprietà fisiche ed i caratteri chimici provano delle graduali modificazioni a misura che i pesi atomici si elevano. Così, le densità crescono regolarmente in modo da aggiungere un massimo verso la metà delle serie, per decrescere in seguito. Ed i volumi atomici, cioè i volumi che occuperebbero delle quantità che fossero proporzionali ai pesi atomici e che sono i quozienti dei pesi atomici per le densità, seguono naturalmente una progressione inversa di quella delle densità; essi decrescono regolarmente in modo da raggiungere un minimo verso la metà delle serie (vedi più innanzi la tabella).

Così, per non prendere che il secondo gruppo (gli ultimi tre termini del primo, sono gasosi) si ha, pei differenti corpi semplici che lo compongono, le densità ed i volumi atomici seguenti:

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
Densità.	0.97	1.75	2.67	2.49	1.84	2.03	1.33
Vol. atomici.	24	14	10	11	16	16	27

Si constata inoltre che la volatilità diminuisce dal sodio fino al silicio e ch'essa aumenta in seguito partendo dal silicio.

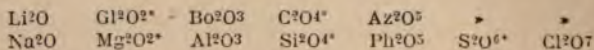
I caratteri chimici dei metalli che fanno parte di questi due gruppi provano, del pari, delle regolari variazioni. Da un termine all'altro, si notano delle differenze nelle proprietà chimiche fondamentali, differenze che si traducono nella forma delle combinazioni. E tra queste combinazioni, Mendéléeff ha considerato quelle in cui entra l'idrogeno, il cloro e segnatamente quelle formate dall'ossigeno. Nei due gruppi, i tre primi termini non formano combinazioni coll'idrogeno: queste combinazioni esistono pei quattro ultimi e si osserva in questo caso la rimarchevole proprietà, che in questi composti idrogenati il numero degli atomi d'idrogeno va decrescendo regolarmente da 4 a 1. (Vedi la tabella seguente.)

Come abbiamo fatto notare, i metalli che formano i primi termini dei due precedenti gruppi, non entrano in combinazione coll'idrogeno; in quella vece essi si uniscono col cloro, e la loro capacità di combinazione per questo elemento cresce regolarmente. Questa doppia variazione è indicata nello specchietto che segue:

LiCl NaCl	$GlCl^2$ $MgCl^2$	$BoCl^3$ $AlCl^3$	CCl^4; CH^4 $SiCl^4$; SiH^4	AzH^3 PhH^3	OH^2 SH^2	FlH ClH

Pei composti ossigenati si osserva una regolarità dello stesso genere: il numero degli atomi di ossigeno che possono

prendere gli elementi che formano i due gruppi cresce regolarmente dal primo fino all'ultimo.

Li^2O	Gl^2O^2*	Bo^2O^3	C^2O^4*	Az^2O^5	»	»
Na^2O	Mg^2O^2*	Al^2O^3	Si^2O^4*	Ph^2O^5	S^2O^6*	Cl^2O^7

Un'altra particolarità degna d'interesse consiste in questo, che le funzioni chimiche di tutti questi composti ossigenati si modificano gradatamente e regolarmente da un termine all'altro, essendo i primi, delle basi energiche, gli intermediari, dei corpi indifferenti, gli ultimi, degli acidi potenti.

Ora, ciò che v'ha di caratteristico in tutte queste variazioni, si è, ch'esse si producono istessamente *nei due gruppi*, di maniera che il primo termine dell'uno corrisponde al primo dell'altro (Li a Na), il secondo al secondo (Gl a Mg), e così di seguito. Supponendo tutti questi elementi disposti in serie gli uni dopo gli altri, si distinguono, perciò che riguarda le variazioni di proprietà, *due periodi:* uno che comincia col litio, il secondo col sodio. Ciò che Mendéléeff chiama la *legge periodica.* Egli la estende a tutti i corpi semplici e la esprime nei termini seguenti: le *proprietà degli elementi* (e conseguentemente quelle dei composti ch'essi possono formare) *si trovano in relazione periodica coi loro pesi atomici.*

Nel quadro che segue, tutti i corpi semplici sono ordinati dietro la progressione dei loro pesi atomici e sono disposti, inoltre, in due serie, le une orizzontali, le altre verticali.

Le serie orizzontali comprendono degli elementi vicini

[1] Le formole accompagnate da un asterisco furono raddoppiate nello scopo di meglio porre in evidenza la regolarità di cui si parla.

pei loro pesi atomici e le cui proprietà gradatamente si modificano, in modo da percorrere il periodo.

Le serie verticali comprendono gli elementi che si accostano per l'insieme delle loro proprietà e che si potrebbero chiamare *omologhi*. Gli elementi inscritti in queste serie verticali formano le famiglie naturali.

H = 1	Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
Pesi atomici	7,02	9,3	11,0	12	14,04	15,96	19,1			
Densità	0,59	2,1	2,63	3,3	»	»	»			
Vol. atomico	11,9	4,4	4,1	3,6	»	»	»			
	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl			
Pesi atomici	23	24,	27,3	28	31	32	35,5			
Densità	0,97	1,74	2,49	2,56	2,3	2,04	1,38			
Vol. atomico	23,7	13,8	10,7	11,2	13,5	15,7	25,7			
	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Pesi atomici	39,14	39,90	»	48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6
Densità	0,86	1,57	»	»	5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,5
Vol. atomico	45,4	25,4	»	»	9,3	7,7	6,9	7,2	6,9	6,9
	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
Pesi atomici	63,3	64,9	69,9	72	74,9	78	79,75			
Densità	8,8	7,15	5,96	»	5,67	4,6	2,97			
Vol. atomico	7,2	9,1	1,17	»	13,2	16,9	26,9			
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
Pesi atomici	85,2	87,2	89,6	90	94	95,8	»	103,5	104,2	106,2
Densità	1,52	2,50	»	4,15	6,27	8,6	»	11,3	12,1	11,5
Vol. atomico	56,1	34,9	»	21,7	15,0	11,1	»	9,2	8,6	9,2
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Pesi atomici	108	111,6	113,4	117,8	122	128?	127			
Densità	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,25	4,95			
Vol. atomico	10,3	12,9	15,3	16,1	18,2	20,5	25,6			
	Cs	Ba	Ce	La	?	Di				
Pesi atomici	132,15	136,8	137	139	»	147				
Densità	»	3,75	»	»	»	»				
Vol. atomico	»	36,5	»	»	»	»				

	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
Pesi atomici	»	»	170,6	»	182	84	»	198,6	196,7	196,7
Densità	»	»	»	»	10,82	19,13		21,4	21,15	21,15
Vol. atomico	»	»	»	»	16,9	9,6	»	9,3	9,3	9,3
	Au	Hg	Ti	Pb	Bi					
Pesi atomici	196,2	200	203,6	206,4	210					
Densità	19,3	13,59	11,86	11,83	9,82					
Vol. atomico	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1					
	?	?	?	Th		U				
Pesi atomici	»	»	»	233,9		240 ?				
Densità	»	»	»	7,7		18,3				
Vol. atomico	»	»	»	30,4		13,1				

Demmo questo quadro in tutta la sua estensione, onde permettere al lettore di apprezzare al suo giusto valore il saggio di classificazione di cui si tratta e che abbraccia, per la prima volta, tutti gli elementi della chimica. Certamente questo saggio presenta ancora delle imperfezioni, ma esse sono in parte inerenti allo stato d'incertezza delle nostre attuali cognizioni, sopratutto perciò che riguarda gli elementi rari. Così, si osserverà che il tellurio non è al suo posto, supponendo che il suo peso atomico sia esattamente determinato. Se il tellurio fosse l'elemento intermediario tra l'antimonio e l'iodio, esso dovrebbe possedere un peso atomico di circa 125. Possiamo chiederci ancora se il rame è bene collocato: esso è separato da alcuni elementi, per esempio dal mercurio, a cui sembra avvicinarsi. Altri corpi semplici, come il cobalto ed il nickel, i cui pesi atomici e le densità sono identiche o quasi, sollevano parimenti una difficoltà; secondo il principio della classificazione, le altre loro proprietà dovrebbero similmente confondersi, ciò che non è il caso. Tuttavia si sa che questi metalli sono vici-

nissimi tra loro. Lo stesso dicasi del cromo, del manganese e del ferro, che sono disposti l'uno presso l'altro in una stessa serie orizzontale ed i cui pesi atomici differiscono pochissimo. Al contrario, si notano grandi differenze di proprietà tra il vanadio ed il bromo, tra il potassio ed il calcio, tra il rubidio ed il rutenio che sono tuttavia così vicini pei loro pesi atomici. Nello stesso ordine di idee siamo obbligati a riconoscere che le variazioni o degradazioni di proprietà sono lungi dal progredire regolarmente ed istessamente nei diversi gruppi. Ora sono fortissime, come nel primo, pel carbonio, l'azoto, l'ossigeno, il fluoro; ora poco sensibili, come lo abbiamo constatato per gli ultimi termini del terzo gruppo. In una parola, se possiamo dire, generalmente, che le proprietà dei corpi subiscono delle modificazioni periodiche coll'accrescimento dei pesi atomici, la legge di queste modificazioni ci sfugge e questa legge non sembra semplice; perchè, da una parte, si osserva che questi accrescimenti sono lungi dall'essere regolari, variando le differenze tra i pesi atomici di elementi vicini entro limiti piuttosto estesi, e senza che si possano scoprire delle regolarità in queste variazioni; dall'altra, bisogna riconoscere che le degradazioni di proprietà, e se vuolsi le deviazioni più o meno grandi tra le proprietà di elementi vicini, non sembrano dipendere dal valore delle differenze tra i pesi atomici. Queste sono alcune delle difficoltà.

Ciò che a tutta prima colpisce, nel quadro precedente, sono le lacune che si osservano tra due elementi i cui pesi atomici presentano una differenza maggiore di 2 o 3 unità, lacune che segnano per conseguenza una interruzione nella progressione dei pesi atomici. Fra lo zinco (64,9) e l'arse-

nico (74,9) ne esistevano due; una di esse è stata recentemente colmata dalla scoperta del gallio. Del resto, dobbiamo far notare che le idee che diressero Lecoq de Boisbaudran nella « ricerca » del gallio (perchè questa grande scoperta non è dovuta al caso) non hanno nulla di comune col concetto di Mendéléeff. Aggiungiamo che se il gallio ha colmato una lacuna tra lo zinco e l'arsenico, che se altre lacune potranno essere in seguito colmate, non è affatto provato che i pesi atomici dei nuovi elementi saranno quelli che loro assegnerebbe il principio di classificazione suesposto.

Bisogna notare, infatti, che il peso atomico del gallio è sensibilmente diverso da quello che è stato preveduto da Mendéléeff. In quest'ordine di idee, è possibile che l'avvenire ci riservi la scoperta di un nuovo elemento il cui peso atomico si avvicinerà di molto a quello di un elemento conosciuto o con esso lui si confonderà, come il peso atomico del nickel si confonde con quello del cobalto, come quello del potassio si avvicina di molto a quello del calcio, ed una tale scoperta non colmerebbe una lacuna preveduta. Difatti, se il cobalto fosse ignoto, il principio di classificazione di Mendéléeff non lo farebbe scoprire. Si è quella una imperfezione dovuta indubbiamente al fatto da noi segnalato, che gli accrescimenti dei pesi atomici degli elementi che fanno parte di uno stesso periodo (serie orizzontale) non offrono nulla di regolare.

III.

Fra le proprietà fisiche che dipendono dai pesi atomici, finora non abbiamo ricordato che la densità. Altre proprietà fisiche sembrano provare, del pari, delle periodiche varia-

zioni col valore crescente dei pesi atomici. Citeremo particolarmente la malleabilità, la fusibilità e la volatilità, la conducibilità pel calore e l'elettricità. Senza entrare, a questo proposito, in particolari, noi ci limiteremo a riassumere tutti questi dati, servendoci di una costruzione grafica dovuta a Lotario Meyer che diede sviluppi circostanziati ed importanti all'idea di Mendéléeff. (Vedi in fine del volume).

Gli elementi sono disposti sull'asse delle ascisse a distanze dallo zero proporzionali ai loro pesi atomici, occupando ogni elemento sull'asse un punto determinato. A questo punto si innalza una ordinata che rappresenta il volume atomico dell'elemento dato. La curva che unisce le estremità delle ordinate, rappresenta, conseguentemente, le variazioni dei volumi atomici. A motivo della mancanza o della incertezza dei dati relativi ad alcuni elementi gasosi o ad altri poco studiati, la curva non potè essere intieramente tracciata. Si nota particolarmente una importante lacuna tra il didimio ed il tantalio, ed in altri luoghi, delle linee punteggiate, nella cui direzione alcuni volumi atomici sconosciuti trovansi estrapolati [1]. Ciò posto, la costruzione grafica mostra immediatamente che le variazioni dei volumi atomici (e conseguentemente delle densità) sono periodiche. Partendo dal litio la curva s'inflette finchè essa arriva ad un minimo che corrisponde al boro, poi si eleva in modo da toccare un secondo massimo situato al sodio. Quindi si abbassa di nuovo per innalzarsi in seguito e raggiungere un terzo massimo al punto corrispondente al po-

[1] Si possono determinare indirettamente i volumi atomici degli elementi, deducendoli dai volumi molecolari delle loro combinazioni liquide o solide, (vedi il capitolo VII).

tassio, e così di seguito. Ora si constata che la posizione che occupano gli elementi sopra questa curva è in rapporto colle loro proprietà fisiche e chimiche.

Dapprima, perciò che riguarda la densità, egli è evidente, dietro lo stesso principio della costruzione della curva, che i metalli leggeri (a volumi atomici considerevoli) devono occupare i massimi, ed i metalli pesanti (a volumi atomici deboli) i minimi; ma ciò che importa di far notare si è che, a volumi atomici sensibilmente eguali, due metalli possono possedere proprietà diversissime, secondo che sono posti sopra un ramo ascendente o sopra un ramo discendente della curva.

La duttilità, la fusibilità, la volatilità degli elementi sono in rapporto coi loro pesi atomici e subiscono coll'accrescimento del peso atomico delle variazioni periodiche. Sono duttili, i metalli leggeri che occupano le sommità della curva o che sono situati immediatamente dopo quelli, sui rami discendenti. Sono parzialmente duttili, i metalli pesanti che occupano i minimi della curva, o presso i minimi, i rami ascendenti, nel IV, V e VI gruppo [1]. Prendiamo a mo' d'esempio il IV gruppo, che comprende gli elementi collocati, secondo la progressione dei loro pesi atomici, tra il potassio ed il rubidio. I metalli leggeri, potassio e rubidio, che occupano le sommità, sono duttili. Per gli elementi posti sul ramo discendente, la duttilità dovrebbe in seguito decrescere fino a che s'incontrano sulla declività di questo ramo dei metalli fragili, come il vanadio, il bromo, il manganese. Partendo dal ferro, che viene in seguito, la duttilità aumenta per gli elementi che occupano i

[1] I tre primi gruppi non racchiudono che metalli pesanti.

minimi o che sono situati immediatamente dopo sul ramo ascendente. Il rame duttile è l'ultimo di quelli. Partendo dal gallio, la duttilità decresce di nuovo; l'arsenico è fragile.

Quindi si vede che per gli elementi del IV gruppo, mentre la densità aumenta e diminuisce regolarmente coll'accrescimento del peso atomico, dal potassio fino al rubidio, la duttilità diminuisce ed aumenta due volte: per ciò che riguarda la duttilità, le variazioni percorrono quindi due periodi invece di uno, come ciò ha luogo per la densità. Si nota altresì che elementi che hanno sensibilmente lo stesso volume atomico, come il cromo ed il rame, il vanadio e lo zinco, differiscono notevolmente per la loro duttilità; il vanadio ed il cromo posti sul ramo discendente sono fragili, il rame e lo zinco sono duttili, sebbene in gradi diversi. E poichè abbiamo richiamata l'attenzione sugli elementi collocati nel IV gruppo, tra il potassio ed il rubidio, facciamo osservare che esisteva una lacuna considerevole tra lo zinco (Zn = 64, 9) e l'arsenico (As = 74, 9). È là che Mendéléeff ha collocato il suo « *ekalluminio* » che è il gallio di Lecoq de Boisbaudran.

Dietro il posto di questo elemento tra lo zinco e l'arsenico, ma più presso lo zinco, Mendéléeff potè predire che la sua densità sarebbe di circa 5, 9. Ora, Lecoq de Boisbaudran l'ha trovata = 5, 96. Dietro il posto che il gallio occupa nella terza serie verticale della pagina 114, l'eminente chimico russo potè ravvicinarlo all'alluminio e questo ravvicinamento si trovò esatto. Lecoq de Boisbaudran ha descritto un allume di gallio: l'ossido del gallio si avvicina quindi all'ossido d'alluminio.

Sarebbe uscire dai limiti che ci siamo imposti in que-

st'opera, il proseguire con nuovi sviluppi e nuovi esempi sulle relazioni che esistono tra i pesi atomici ed altre proprietà fisiche. Ci basti il dire che la fusibilità e la volatilità provano, colla progressione dei pesi atomici, delle variazioni analoghe a quelle che provano la densità e la duttilità. Similmente, la forma cristallina e la dilatabilità pel calore, sembrano dipendere dai pesi atomici. Sono note le ricerche esatte di Fizeau sui coefficienti di dilatazione di un certo numero di corpi semplici [1]. I risultati che l'illustre fisico ottenne, mostrano che questo coefficiente aumenta e diminuisce regolarmente, a misura che il peso atomico si eleva. Qui ancora si osserva la periodicità nelle variazioni di proprietà, che è il tratto saliente della legge di Mendéléeff [2].

Le relazioni che esistono tra i pesi atomici ed i calori specifici, furono scoperte da Dulong e Petit. Noi le esponemmo a pag. 114, facendo osservare che i calori atomici non sono rigorosamente eguali, ma che la legge di Dulong e Petit è soggetta a perturbazioni; in una certa misura quest'ultime sono dovute allo stato d'impurità, al difetto di omogeneità dei corpi solidi ed alle variazioni che provano

[1] *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1125.

[2] L. Meyer ha messo in evidenza l'influenza dei pesi atomici sulla dilatazione pel calore, costruendo una tabella analoga a quella della pag. 147, ma nella quale le serie verticali sono disposte in maniera che gli ultimi tre termini del terzo gruppo Fe, Co, Ni diventano i primi del quarto. Noi rimandiamo per questi sviluppi all'eccellente opera di Lotario Meyer. Lo stesso scienziato ha indicato e discusso le relazioni che esistono tra i pesi atomici ed il coefficiente di rifrangibilità, la conducibilità pel calore e per l'elettricità. (*Die Modernen Theorien der Chemie*. Breslavia, 1877).

i calori specifici per un solo e medesimo corpo, secondo la temperatura. Ma Lotario Meyer ha fatto notare che gli elementi che approssimativamente obbediscono soltanto alla legge di Dulong, sono in generale quelli i cui pesi atomici sono deboli quanto i volumi atomici. Così è del boro, del carbonio e del silicio.

Tra gli elementi a pesi atomici deboli e che obbediscono alla legge di Dulong e Petit, bisogna collocare il litio, il sodio, il magnesio, il potassio; ma hanno al contrario un volume atomico elevato, cioè una debole densità. Si è quindi portati ad ammettere che le perturbazioni che prova la legge di Dulong e Petit sono dovute non solo alle circostanze summenzionate, ma si trovano altresì in relazione coi diversi volumi che occupano le ultime particelle dei corpi, cioè coi volumi atomici. Gli atomi che occupano i volumi più deboli hanno un calore atomico alquanto più debole, o, con altre parole, esigono un po' meno di calore onde subire le stesse variazioni di temperatura degli atomi più «voluminosi» degli altri elementi.

Checchè ne sia, Dulong e Petit primi dimostrarono che i calori specifici dei corpi semplici solidi sono sotto la dipendenza dei pesi atomici, perchè essi decrescono regolarmente a misura che quest'ultimi aumentano. E qui, importa notarlo, la variazione non è punto periodica.

Ecco un'ultima relazione che esiste tra i pesi atomici ed una proprietà fisica dei corpi, il potere ch'essi hanno di emettere delle radiazioni luminose. Lecoq de Boisbaudran ha difatti constatato che per elementi analoghi, come il potassio, il rubidio, il cesio, — il calcio, lo stronzio, il bario, — l'alluminio, il gallio, l'indio, gli accrescimenti dei pesi atomici sono proporzionali agli accrescimenti delle lunghezze

d'onda corrispondenti alle linee spettrali che danno questi metalli. È una idea profonda che l'eminente scienziato ha sviluppata innanzi la Società Chimica di Parigi, ma che non ha ancora ricevuto sufficiente pubblicità. Noi dobbiamo limitarci ad enunciarla, facendo osservare che la scoperta del gallio gli diede una splendida conferma e che il peso atomico di questo metallo potè essere calcolato esattissimamente, in funzione di quelli dell'alluminio e dell'indio, dietro la posizione delle linee spettrali « corrispondenti » di questi tre metalli.

Tali sono alcune delle relazioni che esistono tra i pesi atomici dei corpi semplici e le loro proprietà fisiche. È un capitolo importante che Mendéléeff e Lotario Meyer ebbero il talento di svolgere egregiamente. E fra le conseguenze teoriche che derivano dal concetto dell'illustre chimico russo, noi dobbiamo rilevare questa: che essa apporta nuovi elementi alla classificazione dei corpi semplici come mezzo di controllo degli orizzonti fondati sopra altre considerazioni.

Faremo alcune considerazioni in proposito.

IV.

Nel quadro a pag. 147, gli elementi sono disposti in gruppi ed in serie. Le colonne verticali comprendono le serie dei corpi semplici che si avvicinano pel complesso delle loro proprietà e segnatamente per la forma delle loro combinazioni. Gli elementi vi sono classificati per famiglie. Se, coll'accrescimento dei pesi atomici, le proprietà dei corpi semplici subiscono delle periodiche variazioni, egli è permesso di riunire in uno stesso gruppo quelli che comprendono un periodo, e poichè in ciascuno di questi gruppi le proprietà

subiscono analoghe variazioni, è permesso ancora di ravvicinare i termini corrispondenti di ciascun gruppo: quelli presenteranno una certa concordanza od armonia nelle proprietà, e questi termini «*armonici*» od «*omologhi*» formeranno una serie. Per alcune di queste serie, se non per tutte, si constata nell'accrescimento dei pesi atomici, delle regolarità che furono segnalate in principio di questo capitolo. La legge periodica che considera le variazioni di proprietà in ciascun gruppo, ha dunque per corollario un principio di classificazione o di *seriazione* che stabilisce le analogie di proprietà in ciascuna famiglia di corpi analoghi. Ciò è importante ed è una circostanza degna di rimarco, che sviluppi così diversi e così inattesi, derivino da questa semplice idea, che consiste nell'ordinare i corpi dietro il valore crescente dei loro pesi atomici. Questa idea semplice era un'idea fondamentale [1].

Le divisioni orizzontali comprendono, come abbiamo veduto, dei gruppi di elementi presso i quali le proprietà *fisiche* subiscono delle variazioni periodiche. Bisogna ora esporre come le loro proprietà *chimiche* si modificano gradatamente da un termine all'altro.

Così è, primieramente, pel carattere «elettro-chimico» degli elementi. Le variazioni che subiscono le proprietà elettro-chimiche da un termine all'altro e che abbiamo indicate pel primo e per il secondo gruppo (pag. 144), si ritrovano negli altri gruppi tranne che, in alcuni di questi gruppi, le variazioni percorrono due periodi in luogo di uno, partendo dal primo termine fino all'ultimo. Così è, a cagion

[1] È giusto il riconoscere che l'idea di Mendéléeff non è senza analogia con un'altra emessa da molto tempo da Chancourtois.

d'esempio, pel gruppo che comincia col potassio e per quello cui il primo termine è il rubidio. Così, presso il potassio si trova collocato il metallo elettro-positivo calcio, poi il carattere elettro-negativo si pronuncia pel titanio, il vanadio, il cromo. Col manganese ed il ferro, vediamo riapparire il carattere elettro-positivo, che è più pronunciato pel nickel, il cobalto. Parimenti pel gruppo che comincia col rubidio elettro-positivo, e che il palladio chiude, similmente elettro-positivo.

D'altra parte, il gruppo che comincia coll'argento, metallo positivo, finisce col tellurio e l'iodio, entrambi elettro-negativi.

Il carattere elettro-chimico dei corpi semplici non è senza influenza sul loro potere di combinazione rispetto a tale o talaltro elemento. È una cosa degna di considerazione che i metalli fortemente elettro-positivi hanno una grande tendenza a formare coll'ossigeno elettro-negativo delle combinazioni semplici e generalmente stabili, dei protossidi. I gradi di ossidazione superiori sono rari ed instabili. Il contrario ha luogo coi metalloidi ed i metalli elettro-negativi; là i gradi di ossidazione si moltiplicano e gli ultimi termini, ricchissimi in ossigeno, sono acidi energici.

Al contrario, le combinazioni che formano gli elementi coll'idrogeno positivo, hanno una forma tanto più semplice quanto più pronunciato è il carattere elettro-negativo dell'elemento. Si posson citare come esempi, gli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico.

In tesi generale, se si considerano i corpi semplici che fanno parte di uno stesso gruppo, si nota, perciò che riguarda il loro potere di combinazione per tale o talaltro elemento, una gradazione regolare sulla quale Mendéléeff

ha chiamata l'attenzione. Senza ritornare su ciò che è stato detto a pag. 144, noi faremo osservare qui che la capacità di combinazione dei corpi semplici per l'ossigeno, aumenta regolarmente, coll'accrescimento dei pesi atomici, fino ad un certo termine partendo dal quale decresce di nuovo. Si vedrà che la cosa sta precisamente in questi termini, consultando lo specchio seguente che comprende alcune combinazioni ossigenate degli elementi. Le serie verticali corrispondono qui alle divisioni orizzontali della tabella a pagina 147. È importante il notare che, tranne un certo numero di eccezioni, comprendenti dei perossidi, le combinazioni ossigenate summenzionate, sono le più ricche che si conoscano; esse indicano, per conseguenza, il limite della capacità di combinazione degli elementi per l'ossigeno.

Serie dei composti ossigenati.

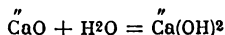
(Li^2O)	Na^2O	K^2O	Cu^2O	Rb^2O	Ag^2O	Cs^2O	—	Au^2O
Gl^2O^2	Mg^2O^2	Ca^2O^2	Zn^3O^2	Sr^2O^2	Cd^2O^2	Ba^2O^2	—	Hg^2O^2
Bo^2O^3	Al^2O^3	—	Ga^2O^3	Y^2O^3	In^2O^3	Ce^2O^3	Er^2O^3	Te^2O^3
C^2O^4	Si^2O^4	Ti^2O^4	—	Zr^2O^4	Sn^2O^4	La^2O^3	—	Pb^2O^4
Az^2O^5	Ph^2O^5	V^2O^5	As^2O^5	Nb^2O^5	Sb^2O^5	—	Ta^2O^5	Bi^2O^5
—	S^2O^6	Cr^2O^6	(Se^2O^6)	Mo^2O^6	Te^2O^6	Di^2O^3	W^2O^6	
—	(Cl^2O^7)	Mn^2O^7	(Br^2O^7)	—	(I^2O^7)	—	—	
—		(FeO^3)	RuO^4		OsO^4			
		Co^2O^3	RhO^2		IrO^2			
		Ni^2O^3	PdO^2		PtO^2			

Perchè la progressione nel potere di combinazione degli elementi per l'ossigeno, più chiaramente apparisca, si raddoppiarono le formole degli ossidi nelle 2ª 4ª e 6ª serie orizzontali. Uno sguardo alle serie verticali, e questa progressione chiaramente apparirà; ma si nota altresì che essa tocca un massimo al 7° termine od all'8°, partendo

dai quali, la ricchezza in ossigeno nuovamente diminuisce. Si osserva dunque che la capacità di combinazione per l'ossigeno che posseggono i corpi semplici che fanno parte dello stesso gruppo, percorre variazioni analoghe a quelle sopra esposte (pag. 145), per i composti che formano coll'ossigeno, col cloro e coll'idrogeno, i corpi semplici del primo e del secondo gruppo. La legge periodica anche in questo caso si manifesta, come per le proprietà fisiche.

Terminando, dobbiamo indicare un'ultima particolarità che venne rivelata da Mendéléeff.

La composizione degli idrati si connette naturalmente a quella degli ossidi. Se, come si può farlo, si considerano gli idrati degli ossidi definiti siccome combinazioni dei corpi semplici con dei gruppi OH (*ossidrilo*), si osserva che a ciascun atomo di ossigeno di un ossido, corrispondono 2 gruppi ossidrilo. Così:

$$\overset{''}{Ca}O + H^2O = \overset{''}{Ca}(OH)^2$$

E una notazione generalmente usata. Ma Mendéléeff, che fu uno dei primi ad adoperarla, fa osservare che il numero dei gruppi ossidrilo che un corpo semplice può fissare, sembra essere determinato dal numero degli atomi d'idrogeno che racchiude la sua combinazione idrogenata, od anche dal numero dei gruppi etilici contenuti nel composto etilato. Così, a cagion d'esempio, nel gruppo del sodio, gli elementi elettro-negativi di questa serie si succedono nell'ordine seguente: silicio, fosforo, solfo, cloro. Ora, si constata che i loro idrati più stabili contengono tanti gruppi ossidrilo quanti sono gli atomi d'idrogeno che racchiudono i loro idruri, e quanti gruppi etilici, i loro etiluri.

Idrati.	Idruri.	Etiluri.
$Si(OH)^4$	SiH^4	$SiEt^4$
$PhO(OH)^3$	PhH^3	$PhEt^3$
$SO^2(OH)^2$	SH^2	SEt^2
$ClO^3(OH)$	ClH^1	$ClEt^1$

Questi sviluppi bastano e bisogna conchiudere. Da quello che s'è detto risulta evidentemente che le proprietà fisiche più importanti e le proprietà chimiche fondamentali dei corpi semplici, sono in una certa relazione coi loro pesi atomici: esse sono funzioni dei pesi atomici. Quest' ultima è acquisita in una maniera generale, e malgrado l'incertezza che regna ancora sulla precisa natura di questa funzione, e ad onta di alcune obbiezioni od imperfezioni di dettaglio, si può dire che il principio indicato dall'illustre chimico russo formerà oramai una delle basi delle classificazioni chimiche. Ora, è evidente, e questa è la nostra conclusione, che le relazioni in questione non appariscono e che il principio che le riassume non potè essere formulato che a condizione di adottare il sistema attuale di pesi atomici. Queste relazioni sarebbero rimaste nascoste o velate se si avesse tentato di dedurle dagli « equivalenti ». Io insisto sopra questo punto e dico conchiudendo: le scoperte dell'eminente chimico russo forniscono un solido argomento in favore del nuovo sistema dei pesi atomici. Anche la convinzione di Mendéléeff a questo riguardo, è bene stabilita. Ecco le sue stesse parole: « I « nostri concetti sui pesi atomici hanno raggiunto in questi « ultimi tempi una tale solidità, sopratutto dopo l'applica- « zione della legge di Avogadro ed Ampère, e dopo i lavori « di Laurent, Gerhardt, Regnault, Rose, Cannizzaro, che si « può affermare con confidenza che l'idea di peso atomico, « cioè della più piccola quantità di un elemento contenuta

« in una molecola delle sue combinazioni, si manterrà senza « alterazione, attraverso le variazioni che potranno subire « le teorie chimiche [1]. »

V.

Abbiamo considerato il nuovo sistema di pesi atomici siccome quello che fornisce nuovi elementi alla classificazione dei corpi semplici. Il principio di questa classificazione deve essere quello del metodo naturale; bisogna riunire in uno stesso gruppo i corpi che si avvicinano per le loro proprietà chimiche, per la natura, la forma e le funzioni dei loro principali composti. Corpi semplici facenti parte della stessa famiglia o serie, formano dei composti simili, ed i pesi atomici attribuiti a questi corpi semplici devono essere tali che i composti simili ricevano formole analoghe. Si indicò già questo modo di vedere nel precedente capitolo, ma torna utile di ritornarvi sopra e d'apportarvi alcune prove addizionali, tratte da considerazioni puramente chimiche, in favore del sistema di pesi atomici generalmente adottato oggigiorno.

L'arsenico e l'antimonio sono due elementi vicini: i loro composti simili e d'altronde isomorfi, devono ricevere formole analoghe. Gerhardt ha fatto dunque ottima cosa lo sdoppiare il peso atomico che si era altra volta attribuito all'antimonio. I cloruri, gli ossidi, i solfuri di questi due corpi semplici, ricevono in questo modo le formole:

$$\begin{array}{ll} AsCl^3 & SbCl^3 \\ As^2O^3 & Sb^2O^3 \\ As^2O^5 & Sb^2O^5 \\ As^2S^3 & Sb^2S^3 \end{array}$$

[1] *Die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elements* von D. Mendéléeff, p. 1. Pietroburgo; agosto 1871.

e questa notazione mette in chiaro l'analogia di questi composti.

Questo punto non è contestato. Non è così dei pesi atomici doppi che Cannizzaro ha attribuiti ad alcuni metalli in maniera da farli concordare colla legge di Dulong e Petit ed anche colla legge delle densità gasose.

Abbiamo precedentemente fatto osservare che Berzelius aveva rappresentato tutti i protossidi con RO e che Gerhardt aveva attribuito loro la formola R^2O. Oggidì si ammette che esistono due classi di protossidi, gli uni R^2O sono formati di due atomi di metallo e di un atomo di ossigeno, gli altri RO contengono un solo atomo di metallo per un atomo di ossigeno. Una simile distinzione è dessa fondata dal punto di vista chimico, e siamo autorizzati a separare i metalli alcalini, ai quali si può aggiungere l'argento, il tallio, metalli che formano dei protossidi R^2O, e di più a separarli dai metalli alcalino-terrosi, e da tanti altri che formano dei protossidi RO?

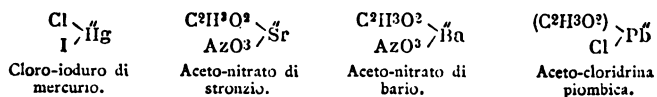
Sì, legittimamente. I metalli alcalini posseggono infatti una particolare fisionomia, ed entrano in un certo numero di combinazioni caratteristiche ed isomorfe. E l'argento è stato con ragione ravvicinato ai metalli alcalini. Ricordiamo qui l'isomorfismo del solfato di soda anidro e del solfato d'argento. Notiamo altresì il fatto che negli allumi e nei solfati doppi della serie magnesiaca $SO^4R'' + SO^4M^{2'} + 6H^2O$, il potassio può essere sostituito dal sodio, dall'ammonio, ma non dal calcio o dal bario.

Il cremore di tartaro o tartrato acido di potassio, si satura facilmente col carbonato di soda o coll'ammoniaca, ed i sali misti che ne risultano, tartrato doppio di potassio e d'ammonio, sono parimenti definiti e stabili come il sale di

potassio neutro. Se, al contrario, si satura il cremore di tartaro colla creta, non si ottiene che una combinazione assai instabile e che non presenta alcuna rassomiglianza col tartrato sodico-potassico e suoi congeneri.

Ecco un'altra particolarità dello stesso ordine altrettanto caratteristica. I metalli alcalini, o piuttosto le basi alcaline posseggono una tendenza marcata a formare dei sali acidi cogli acidi bibasici. I solfati, i carbonati, gli ossalati ed i tartrati acidi di potassio sono sali assai bene definiti e relativamente stabili. Non si conosce, in quella vece, che un numero ristretto di sali acidi formati dai metalli alcalino-terrosi, e quando essi esistono, questi sali acidi sono assai instabili e vengono decomposti dall'acqua. Così l'ossalato acido di calcio non esiste, e l'ossalato acido di bario che venne descritto, è talmente instabile che non si può scioglierlo nell'acqua.

Donde risulta che i metalli alcalini ed i metalli univalenti in generale, formano un gruppo perfettamente distinto: i metalli bivalenti non sono meno bene caratterizzati da un certo numero di proprietà. Per saturarsi, essi fissano due atomi di cloro o due residui di acidi monobasici. Essi ponno fissare nello stesso tempo due elementi monoatomici diversi, e la loro capacità di combinazione spiega l'esistenza di composti analoghi ai seguenti:

$\left.\begin{matrix}Cl\\I\end{matrix}\right\rangle \overset{''}{Hg}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\AzO^3\end{matrix}\right\rangle \overset{''}{Sr}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\AzO^3\end{matrix}\right\rangle \overset{''}{Ba}$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)\\Cl\end{matrix}\right\rangle \overset{''}{Pb}$
Cloro-ioduro di mercurio.	Aceto-nitrato di stronzio.	Aceto-nitrato di bario.	Aceto-cloridrina piombica.

L'argomento che fornisce l'esistenza di questi composti misti in favore dell'esistenza dei metalli bivalenti e, conseguentemente, in favore del raddoppiamento dei pesi atomici

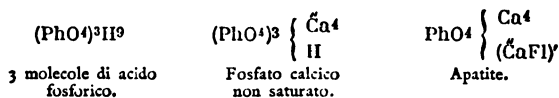
di questi metalli, è dello stesso ordine di quello che Liebig ha ricavato altra volta dalla costituzione del tartrato sodico-potassico in favore della bibasicità dell'acido tartrico.

Un'altra proprietà che distingue questo gruppo di metalli, dai metalli bivalenti, è la tendenza che posseggono i loro ossidi a formare dei sali bibasici. Così si verifica segnatamente, com'è noto, per gli ossidi di piombo e di rame.

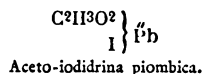
Il raddoppiamento dei pesi atomici del calcio, del magnesio, del piombo, permette di rappresentare in un modo semplicissimo ed assai elegante la costituzione di certi minerali importanti che costituiscono il gruppo della wagnerite e dell'apatite (vedi pagina 129).

Prendiamo come esempio quest'ultimo minerale. Lo si rappresenta ordinariamente come un sale doppio formato di 3 molecole di fosfato di calcio. Questa formola s'accorda colle analisi, ma sarebbe abbastanza difficile rendersi conto, nella teoria dualistica dei sali, dell'esistenza di una combinazione così insolita. Se si considera, invece, il calcio come un metallo bivalente, capace di sostituire due atomi d'idrogeno dell'acido fosforico, si riconosce che la presenza di un atomo di fluoro o di cloro è *necessario* per saturare delle affinità non soddisfatte. Tre molecole d'acido ortofosforico PhO^4H^3 contengono 9 atomi d'idrogeno. Se vi si fanno entrare 4 atomi di calcio, questi, spostando 8 atomi d'idrogeno, ne lasceranno uno, e l'acido non sarà saturato. Se vi si fanno entrare 5 atomi di calcio, e l'analisi mostra che vi sono, vi sarà troppo calcio, perchè il quinto atomo di questo metallo, non trovando da spostare che un atomo d'idrogeno, non sarà saturato: l'atomo di fluoro è là per completare la saturazione.

Le formole seguenti spiegheranno questo modo di vedere:

$(PhO^4)^3H^9$	$(PhO^4)^3 \left\{ \begin{matrix} \overset{''}{Ca}{}^4 \\ H \end{matrix} \right.$	$PhO^4 \left\{ \begin{matrix} Ca^4 \\ (\overset{''}{Ca}Fl)' \end{matrix} \right.$
3 molecole di acido fosforico.	Fosfato calcico non saturato.	Apatite.

In un grande numero di altri composti, il cloro gode lo stesso ufficio del fluoro nell'apatite e nella wagnerite. Così è nei composti descritti da Carius sotto i nomi di aceto-cloridrina, aceto-bromidrina, aceto-iodidrina piombiche (pagina 164):

$$\left. \begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ I \end{matrix} \right\} \overset{''}{Pb}$$

Aceto-iodidrina piombica.

Io feci valere un ultimo argomento chimico in favore del raddoppiamento dei pesi atomici, e per conseguenza, della bivalenza di alcuni metalli. Nella notazione di Gerhardt, un numero grandissimo di sali idrati hanno ricevuto delle formole tali, che per una molecola di sale anidro, essi contengono una mezza molecola od un numero impari di mezze molecole di acqua. Questo inconveniente scompare se si raddoppiano i pesi atomici dei metalli, che questi sali racchiudono. Io riunii alla pagina 463 del tomo I del *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, un certo numero di esempi di natura da porre in evidenza l'argomento di cui si tratta. Ma debbo confessare che oggidì io gli assegno minore importanza, e ciò per due motivi.

Primieramente, vi sono delle eccezioni, perchè esistono dei sali che contengono dei metalli bivalenti, e cui una molecola cristallizza con mezza molecola o con un numero impari di mezze molecole di acqua, di maniera che, per rappresentare l'acqua d'idratazione per molecole intiere, bisogna prendere due molecole del sale anidro.

In secondo luogo, non bisogna dimenticare che la più piccola quantità di un cristallo altro non è se non la più piccola quantità di un sale, cioè una molecola, e si comprende molto bene che per la formazione di un cristallo, 2 molecole di un sale ponno avere bisogno di unirsi ad una molecola o ad un numero impari di molecole di acqua. Più oltre discuteremo la questione dell'acqua di cristallizzazione.

Dalla precedente discussione risulta che le analogie chimiche, d'accordo colla legge dei calori specifici, colla legge delle densità gasose, colla legge dell' isomorfismo, ci autorizzano a raddoppiare i pesi atomici di un gran numero di metalli. I composti di questi metalli ricevono in questo modo delle formole particolari, analoghe a quelle che Berzelius già aveva loro assegnate e che differiscono da quelle che noi attribuiamo oggidì ai corrispondenti composti dei metalli alcalini. Difatti, le combinazioni dei metalli i cui pesi atomici furono raddoppiati e che noi chiamiamo bivalenti, si collocano, per ciò che riguarda la loro molecolare complessità, tra i composti corrispondenti dei metalli alcalini e dell'argento, e quelli che formano i sesquiossidi.

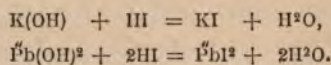
Eccone degli esempi:

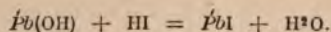
Ossidi.	Idrati.	Cloruri.	Nitrati.	Solfati.
K^2O Ag^2O	$K(OH)$	KCl $AgCl$	AzO^3K AzO^3Ag	SO^4K^2 SO^4Ag^2
$\overset{''}{Ca}O$	$\overset{''}{Ca}(OH)^2$	$\overset{''}{Ca}Cl^2$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Ca}$	$SO^4\overset{''}{Ca}$
$\overset{''}{Pb}O$	$\overset{''}{Pb}(OH)^2$	$\overset{''}{Pb}Cl^2$	$(AzO^3)^2\overset{''}{Pb}$	$SO^4\overset{''}{Pb}$
$\overset{'''}{Sb}{}^2O^3$	$\overset{'''}{Sb}(OH)^3$	$\overset{'''}{Sb}Cl^3$		$(SO^4)^3\overset{'''}{Sb}{}^2$
$\overset{'''}{Bi}{}^2O^3$	$\overset{'''}{Bi}(OH)^3$	$\overset{'''}{Bi}Cl^3$	$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi}$	$(SO^4)^3\overset{'''}{Bi}{}^2$

Le formole dei sesquiossidi e delle corrispondenti combinazioni sono da tutti ammesse, ma alcuni chimici si rifiu-

tano ad adottare la notazione che esprime la natura diatomica di certi metalli. Essa complica, dicon essi, l'esposizione della scienza. Certamente alcune formole sarebbero più semplici, se pei metalli di cui si fa parola si adottassero i pesi atomici di metà più piccoli; ma si ha il diritto di sfigurare le reazioni e di misconoscere le analogie più evidenti, sotto pretesto di semplicità? Eppure la cosa non sta in questi termini, e per mostrare quanto la notazione che noi preferiamo è naturale e corretta, per ciò che riguarda i composti minerali, basti il ricordare ch'essa è ammessa da tutti, per ciò che si riferisce alle combinazioni organiche. È un punto che merita di essere chiarito.

Noi rappresentiamo l'azione dell'acido iodidrico sugli idrati di potassio e di piombo, mediante le seguenti equazioni:

$$K(OH) + HI = KI + H^2O,$$
$$\overset{''}{P}b(OH)^2 + 2HI = \overset{''}{P}bI^2 + 2H^2O.$$

Sarebbe più semplice, dicesi, sdoppiare la seconda, sdoppiando il peso atomico del piombo [1], e scrivere:

$$\acute{P}b(OH) + HI = \acute{P}bI + H^2O.$$

Quest'ultima sarebbe più semplice, senza dubbio, e strettamente equivalente alla prima. Ma torna importante il far osservare che la formola $P''b(OH)^2$ e l'equazione nella quale essa figura, conducono ad un ravvicinamento interessante ed esprimono una evidente analogia: quella che esiste tra gli idrati della chimica minerale e quelli della chimica organica. Questi idrati di potassio e di piombo corrispondono

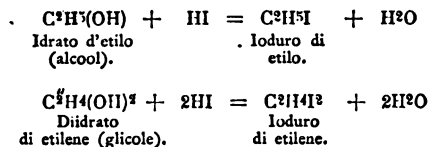
[1] Pb = 206,4; $\acute{P}b$ = 103,2

agli idrati di etilo e di etilene, e l'azione che l'acido iodidrico esercita su quest'ultimi idrati, è rappresentata dalle seguenti equazioni:

$$C^{2}H^{5}(OH) + HI = C^{2}H^{5}I + H^{2}O$$

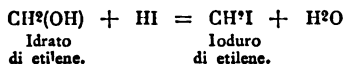
Idrato d'etilo (alcool). — Ioduro di etilo.

$$\overset{\prime\prime}{C^{2}}H^{4}(OH)^{2} + 2HI = C^{2}H^{4}I^{2} + 2H^{2}O$$

Diidrato di etilene (glicole). — Ioduro di etilene.

Chi dunque si cura di sdoppiare l'ultima sotto il pretesto di renderla più semplice ed esattamente paragonabile alla prima?

Lo stesso Berthelot, che invocò questo argomento caduco, non si risolverebbe a scrivere:

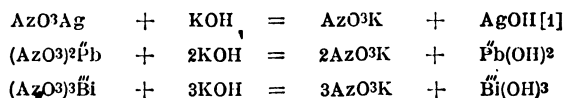
$$CH^{2}(OH) + HI = CH^{2}I + H^{2}O$$

Idrato di etilene. — Ioduro di etilene.

Tutti i chimici ammettono che i composti etilenici prendono posto, in certo modo, tra i composti etilici e le combinazioni gliceriche, e che essi fanno parte di serie i cui termini offrono una crescente complessità, come si osserva pei composti minerali riuniti nello specchio precedente. Havvi là un ravvicinamento curioso ed un parallelismo evidente tra gli ossidi, gli idrati, i cloruri ed i sali, minerali ed organici.

Ossidi.	Idrati.	Cloruri.	Acetati.
$(\overset{\prime}{C^{2}}H^{5})^{2}O$	$\overset{\prime}{C^{2}}H^{5}.OH$	$\overset{\prime}{C^{2}}H^{5}\,Cl$	$\overset{\prime}{C^{2}}H^{5}.C^{2}HO^{2}$
Ossido di etilo.	Idrato di etilo.	Cloruro di etilo.	Acetato di etilo.
$(C^{2}\overset{\prime\prime}{H^{4}})O$	$C^{2}\overset{\prime\prime}{H^{4}}(OH)^{2}$	$\overset{\prime\prime}{C^{2}}H^{4}.Cl^{2}$	$\overset{\prime\prime}{C^{2}}H^{4}(C^{2}H^{3}O^{2})^{2}$
Ossido di etilene.	Idrato di etilene (glicole).	Cloruro di etilene.	Acetato di etilene.

Ossidi.	Idrati.	Cloruri.	Acetati.
	$\overset{'''}{C^3H^5}(OH)^3$ Idrato di glicerilo (glicerina).	$\overset{'''}{C^3H^5}Cl^3$ Cloruro di glicerilo (tricloridrina).	$\overset{'''}{C^3H^5}(C^2H^3O^2)^3$ Acetato di glicerina. (triacetina).
	$\overset{iv}{C^4H^6}(OH)^4$ Eritrite.	$\overset{iv}{C^4H^6}Cl^4$ Cloruro di eritrilo.	$\overset{iv}{C^4H^6}(C^2H^3O^2)^4$ Acetato di eritrilo.

E, cosa degna di essere notata, le reazioni che generano tutti questi composti e che li trasformano, presentano del pari una regolare gradazione, una complessità crescente. Prendiamo, a mo' d'esempio, l'azione della potassa sui sali minerali e sugli eteri summenzionati: essa metterà in azione una, due o tre molecole di alcali, e darà origine a degli idrati minerali ed organici esattamente paragonabili, per ciò che riguarda il loro grado di idratazione. Così, coi nitrati metallici, la potassa darà luogo alle seguenti reazioni:

$$AzO^3Ag + KOH = AzO^3K + AgOH \text{ [1]}$$
$$(AzO^3)^2\overset{''}{Pb} + 2KOH = 2AzO^3K + \overset{''}{Pb}(OH)^2$$
$$(AzO^3)^3\overset{'''}{Bi} + 3KOH = 3AzO^3K + \overset{'''}{Bi}(OH)^3$$

La seconda reazione viene a collocarsi naturalmente tra la prima e la terza, che sono di grado inferiore e superiore.

In chimica organica, noi constatiamo una gradazione dello stesso genere. Quando la potassa reagisce sugli eteri, una, due o tre molecole di acqua interverranno, come nel caso precedente, secondo la natura più o meno complessa dell'etere.

[1] L'idrato d'argento non esistendo, quella equazione tiene il posto di quest'altra:

$$2AzO^3Ag + 2KOH = 2AzO^3K + Ag^2O + H^2O$$

$C^2H^3O^2.\overset{\prime}{C^2H^5}$ Acetato di etilo.	+	KOH	=	$C^2H^3O^2K$ Acetato di potassio.	+	$\overset{\prime}{C^2H^5}(OH)$ Alcool.
$(C^2H^3O^2)^2\overset{\prime\prime}{C^2H^4}$ Acetato di etilene (glicole diacetico).	+	2KOH	=	$2(C^2H^3O^2K)$ Acetato di potassio.	+	$\overset{\prime\prime}{C^2H^4}(OH)^2$ Diidrato di etilene (glicole).
$(C^2H^3O^2)^3(\overset{\prime\prime\prime}{C^3H^5})$ Acetato di glicerilo (glicerina triacetica).	+	3KOH	=	$3(C^2H^3O^2.K)$ Acetato di potassio.	+	$\overset{\prime\prime\prime}{C^3H^5}(OH)^3$ Triidrato di glicerilo (glicerina).

Come si vede, in questi idrati minerali ed organici il numero dei gruppi (OH), che segna il loro grado d'idratazione, cresce regolarmente come cresce, nei cloruri corrispondenti, il numero d'atomi di cloro. Ed i cloruri e gli idrati del secondo grado sono gli intermediari necessari e naturali fra quelli del primo e del terzo grado. Questi composti, nonchè le reazioni che li generano e li modificano, differiscono quindi per la loro forma; è dessa una verità incontestabile. La chimica sarebbe una scienza ben semplice, se questa forma fosse la stessa per tutti i composti e se tutte le reazioni fossero gittate, in qualche modo, nello stesso stampo. Il sistema di pesi atomici generalmente adottato oggigiorno, mostra che v'ha in queste forme di combinazione ed in queste reazioni una gradazione regolare, e mette in chiaro l'armonia che esiste tra le reazioni della chimica minerale e quelle della chimica organica. È un ultimo argomento che noi aggiungiamo a tutti quelli che abbiamo fatto valere precedentemente in favore di questo sistema di pesi atomici.

variano secondo lo stato fisico dei corpi, e non si potrebbero paragonare tra loro le densità dei corpi liquidi e dei corpi solidi, dei corpi amorfi e dei corpi cristallizzati, dei corpi solidificati dopo la fusione e dei corpi battuti e fortemente incruditi dopo la sclidificazione. Per acquistare delle nozioni paragonabili sui volumi atomici dei corpi semplici e sui volumi molecolari dei corpi composti, è dunque necessario di determinare le densità in condizioni simili, cioè: pei corpi liquidi, a distanze eguali dai loro punti di ebollizione, come lo raccomanda Ermanno Kopp, pei corpi solidi, per quanto è possibile, a distanze eguali dai loro punti di fusione.

Qual'è stato il risultato di questi lavori? e che di preciso si sa sui volumi relativi che occupano gli atomi e le molecole? Lo richiameremo brevemente, limitandoci ad indicare i risultati generali e rinviando per i dati numerici e per i particolari alle opere speciali.

I volumi atomici dei corpi semplici variano entro limiti meno considerevoli delle densità, ma nullameno abbastanza estesi. Mendéléeff ha dimostrato che le loro variazioni sono una funzione periodica dei loro pesi atomici. Se si ordinano gli elementi dietro la progressione dei loro pesi atomici, i loro volumi atomici crescono e decrescono periodicamente. Noi ci siamo lungamente estesi sopra questo punto: non vi ritorneremo. Solo aggiungiamo che i valori numerici dei volumi atomici dei corpi semplici, sono consegnati nella tabella della pag. 147.

Da quello che si disse risulta, che deve esistere una relazione tra i pesi atomici ed i volumi atomici. Si ignora la precisa natura di questa relazione.

Dumas fece notare che alcuni corpi semplici appartenenti

alla stessa famiglia naturale, hanno sensibilmente gli stessi volumi atomici. Così è pei seguenti corpi:

Volumi atomici.		Volumi atomici.		Volumi atomici.	
Cloro	25,6	Solfo	15,7	Fosforo	13,5
Bromo	26,9	Selenio	16,9	Arsenico	13,2
Iodio	25,6	——		——	
		Tellurio	20,5	Antimonio	18,2
				Bismuto	21,1

Si vede che il tellurio, l'antimonio e il bismuto si piegano difficilmente a questa regola: gli elementi seguenti vi si sottraggono intieramente:

Volumi atomici.		Volumi atomici.		Volumi atomici.	
Carbonio	3,6	Litio	11,9	Calcio	25,1
Silicio	11,2	Sodio	27,3	Stronzio	31,9
Zirconio	21,7	Potassio	45,1	Bario	36,5
		Rubidio	56,1		

Ciò che si sa di preciso sui volumi molecolari dei corpi composti, si deve alle estese ricerche di E. Kopp, ricerche che ebbero principalmente per oggetto i volumi molecolari dei corpi liquidi. I risultati di queste ricerche si possono riassumere nelle proposizioni seguenti, che si applicano sopratutto ai liquidi di natura organica:

1.° Il volume molecolare di una combinazione è espresso dalla somma dei volumi atomici che occupano gli elementi.

2.° Nei composti che posseggono una composizione atomica simile, lo stesso elemento possiede sempre lo stesso volume atomico. Determinato quest'ultimo per ogni corpo

semplice, ne risulta che si può calcolare il volume molecolare di un corpo composto di cui si conosca la composizione atomica.

3.° Nelle combinazioni che posseggono una struttura atomica diversa, lo stesso elemento può occupare due diversi volumi. Così, per parlare il linguaggio della teoria dei tipi, l'ossigeno occupa un volume atomico diverso, secondo che esso è contenuto in un radicale od è posto fuori di questo radicale, allo stato di ossigeno tipico. L'azoto possiede un volume atomico diverso, secondo che esso è contenuto in un composto derivato dal tipo ammoniaca, od è combinato col carbonio, nel cianogeno, od unito coll'ossigeno, nel vapore nitroso.

E. Kopp riuscì a determinare i valori atomici del carbonio, dell'idrogeno, dell'ossigeno, dell'azoto, ecc., mediante considerazioni ingegnose di cui diremo brevemente.

1.° Paragonando i volumi molecolari dei composti organici, che non differiscono tra loro se non per n CH^2, Kopp riconobbe che, per ogni accrescimento di CH^2 il volume della molecola cresce in media di 22. Si può conchiudere che questo numero esprime il volume di 1 atomo di carbonio e di 2 atomi di idrogeno, cioè il volume di CH^2.

2.° Due composti organici, cui uno differisca dall'altro per n C in più, e per n H^2 in meno, posseggono lo stesso volume molecolare. Si può conchiudere che C occupa lo stesso volume in questi composti che H^2, e siccome il volume molecolare di CH^2 è eguale a 22, ne risulta che il volume atomico di C è eguale a 11, e quello di H è eguale a $^{11}/_2 = 5,5$.

3.° Il volume molecolare dell'acqua alla temperatura della ebollizione, è eguale a 18,8 (invece di 18). Se si sot-

trae 11, volume di H^2, resta 7,8 pel volume atomico dell'ossigeno. Secondo E. Kopp, l'ossigeno occupa questo volume nelle combinazioni organiche soltanto quando esso è contenuto in un residuo tipico, come si diceva allora, cioè quand'esso è legato con due diversi atomi che unisce tra loro, come unisce i due atomi d'idrogeno dell'acqua. Esso occupa un diverso volume quand'è contenuto in un radicale, cioè combinato per le sue due unità di saturazione collo stesso atomo di carbonio, come nell'aldeide e nell'acetone [1].

L'aldeide, contenendo C^2H^4O, cioè $2\,CH^2 + O$, si può trovare il volume che vi occupa l'ossigeno, sottraendo dal volume molecolare dell'aldeide (56, 0 a 56, 9) quello di $2\,CH^2 = 44$. In questo modo si trova pel volume atomico dell'ossigeno contenuto in un radicale organico, il numero 12, 0 a 12, 9. E. Kopp adotta il valore medio di 12, 2.

[1] La tabella seguente racchiude dei composti ossigenati dell'una e dell'altra specie e farà comprendere la distinzione di cui si tratta.

COMBINAZIONI CHE CONTENGONO DELL'OSSIGENO TIPICO.

	Acqua.	Idrato di metile.	Ossido di metile.	Idrato di etile.	Ossido di etile.	Ossido di etilene.
Formole tipiche.	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$	C^2H^4O
Formole di costituzione.	H-O-H	CH3 — O — H	CH3 — O — CH3	CH3-CH3 — O — H	CH2-CH3 — CO — C	CH2 — O — CH2 (ciclo)

COMBINAZIONI CHE CONTENGONO DELL'OSSIGENO NEL RADICALE.

	Aldeide.	Acetone.
Formole tipiche.	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}$
Formole di costituzione	CH3 — CHO	CH3 — CO — CH3

Determinati, mediante le considerazioni precedentemente esposte, i volumi che occupano nelle combinazioni organiche gli atomi di carbonio d'idrogeno, d'ossigeno, l'eminente chimico potè calcolare a *priori* i volumi molecolari di un certo numero di composti organici ternari, facendo la somma dei volumi atomici degli elementi, in conformità ad una delle summenzionate proposizioni. Il volume molecolare di un composto che racchiude a atomi di carbonio, b atomi di idrogeno, c atomi di ossigeno nel radicale, d atomi di ossigeno tipico, è dato, infatti, dalla formola:

$$VM = a.11 + b.5,5 + c.12,2 + d.7,8.$$

A questi volumi molecolari calcolati come si disse, si paragonarono quelli dedotti dai dati sperimentali, dividendo i pesi molecolari per le densità alla temperatura dei punti di ebollizione: ora, in un numero grandissimo di casi, l'accordo tra il calcolo e l'osservazione è abbastanza grande perchè le conclusioni di E. Kopp meritino di essere prese in seria considerazione.

Lasciando da parte i dati relativi ai volumi atomici di altri elementi, come lo solfo, l' azoto, il cloro, il bromo, l'iodio, dedotti direttamente dai volumi molecolari dei composti liquidi contenenti questi elementi, mediante processi analoghi ai suesposti, aggiungeremo una parola riguardante i volumi molecolari dei corpi solidi. In quest'ordine di idee, bisogna limitarsi a constatare alcuni risultati che riflettono certi corpi dotati di una costituzione analoga e presi nelle stesse condizioni fisiche.

Si è constatato che un grande numero di corpi isomorfi posseggono lo stesso volume molecolare. Così è pei solfati

della serie magnesiaca $SO^4 M'' + 7 H^2 O$, pei solfati doppi della serie magnesiaca $SO^4 M'', SO^4 R^2 + 6 H^2 O$, e per gli allumi. Quanto al calcolo del volume molecolare dei composti solidi mediante i volumi atomici degli elementi, non sembra possibile stabilirlo dietro i principi che furono esposti pei corpi liquidi. Qui, i dati del problema sono diversi. E per provarlo, basterà richiamare, terminando, le relazioni segnalate da Playfair e Joule tra il volume molecolare di certi sali cristallizzati e quello dell'acqua che contengono. Si potrebbe presumere che il volume molecolare del sale cristallizzato è eguale alla somma dei volumi del sale anidro e dell'acqua. Non è così. In certi sali ricchi in acqua di cristallizzazione, come gli arseniati ed i fosfati, che ne racchiudono 12 molecole, e nei cristalli di soda che ne contengono 10, il volume di quest'acqua (supposta solida) è eguale al volume della molecola di sale cristallizzato, per modo che le molecole del sale anidro sembrano interposte tra le molecole d'acqua, senza che il volume di questa sia cresciuto.

LIBRO SECONDO

ATOMICITA'
O VALENZA DEGLI ATOMI NELLE COMBINAZIONI

CAPITOLO PRIMO.

DEFINIZIONE E SVILUPPO STORICO DELLA NOZIONE DELL'ATOMICITÀ.

Nelle pagine precedenti abbiamo esposto le origini ed i fondamenti della teoria atomica. Abbiamo veduto la semplice e giusta idea enunciata da Dalton, cioè che le proporzioni invariabili secondo le quali i corpi si combinano rappresentano i pesi relativi delle loro ultime particelle, prendere corpo gradatamente nella scienza. Abbiamo fatto conoscere i principi sui quali riposa la determinazione di questi pesi, non che le leggi fisiche che servono di guida o di controllo in queste determinazioni, o che apportarono all'ipotesi degli atomi, che è del dominio della chimica, un soccorso tanto più inatteso ed efficace, in quanto le veniva da un dominio vicino. Chiudendo l'esposizione del sistema attuale dei pesi atomici, abbiamo riscontrato la

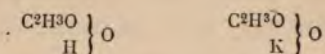
nozione, che le ultime particelle, che chiamammo *atomi*, non hanno lo stesso valore di combinazione; abbiamo constatato che, mentre un atomo di potassio si unisce con un atomo di cloro per formare un cloruro, un atomo di piombo piglia due atomi di cloro, ed un atomo di antimonio ne assume tre ed anche cinque. Questa diversa attitudine che i corpi semplici presentano, di formare combinazioni più o meno complesse con un altro corpo semplice, dev'essere considerata come una proprietà particolare, inerente alle loro ultime particelle, e, per distinguerla dall'affinità, che è la forza di combinazione, la si designò col nome d'*atomicità*, che è sinonimo di valore di combinazione o di valenza degli atomi. Vogliamo ora esporre come questa idea si è introdotta nella scienza, qual'è il significato che bisogna annettervi e quali sono le conseguenze che ne derivano dal punto di vista delle teorie chimiche.

Sono questi i fatti nuovi che fanno sorgere le nuove idee. Ed i fatti che si riferiscono a quest'ordine di idee, sono i seguenti, nell'ordine storico: la ineguale capacità di saturazione delle basi per gli acidi, la ineguale capacità di saturazione degli acidi per le basi.

I primi fatti furono per molto tempo misconosciuti. Berzelius si era dapprima rifiutato ad ammettere l'esistenza dei sesquiossidi, capaci di saturare 3 molecole d'acido, mentre i protossidi non ne possono saturare che una. Gay-Lussac attribuì a questi sesquiossidi una composizione rigorosamente equivalente a quella dei protossidi, per modo che una molecola d'ossido (un equivalente) saturasse una molecola (un equivalente) d'acido. In seguito, ammessa l'esistenza di basi poliacide, ma relegata tra i fatti la cui significazione teorica era lasciata in disparte, Graham sco-

pri gli acidi polibasici. Questa scoperta fece sensazione e portò la confusione nel concetto e nella definizione delle quantità equivalenti (vedi pagina 71). E tuttavia trascorse una quindicina di anni prima che se ne riconoscesse il significato, dal punto di vista di cui ci occupiamo.

Williamson nel memorabile lavoro che pubblicò nel 1851 sull'eterificazione e che fa epoca nella storia delle dottrine chimiche, generalizzando un'idea enunciata dapprima da Laurent e da Sterry-Hunt, emise questa proposizione, che un gran numero di composti organici e minerali potevano riferirsi al tipo dell'acqua. Egli ammetteva lo stesso per gli acidi monobasici e pei sali che ne derivano. L'acido acetico, per esempio, e l'acetato di potassio erano rappresentati dalle formole

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ K \end{matrix}\right\} O$$

che sono scritte sul modello di quella dell'acqua.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

il radicale acetilo C^2H^3O e il potassio K, ciascuno, occupando il posto di un atomo d'idrogeno. Ma l'eminente chimico inglese riconobbe ancora che gli acidi polibasici, che non sono equivalenti ai monobasici, offrono una complessità molecolare maggiore e devono essere riferiti ad un tipo acqua condensato. Così l'acido solforico bibasico era considerato come derivato da 2 molecole d'acqua

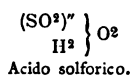
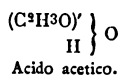
$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

per la sostituzione del radicale SO^2 a due atomi d'idrogeno. La formola dell'acido solforico diventava quindi:

$$\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

ed il radicale *solforilo* SO^2 vi tiene il posto di due atomi d'idrogeno. Williamson ha ciò espresso in due linee, ma quanto è stata feconda in risultati questa idea così semplicemente enunciata, Odling ha dapprima indicato con una notazione ingegnosa e che si è conservata nella scienza, questa differenza nella capacità di sostituzione dei due radicali *acetilo* e *solforilo*, affettando con un diverso indice le loro formole.

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^3O)' \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} (SO^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Acido acetico. Acido solforico.

Il pensiero che il valore di sostituzione del solforilo è doppio di quello dell'acetilo, è chiaramente espresso in questa notazione. Vi si trova in germe la teoria moderna dei *radicali*, che ricevette alcuni anni dopo così importanti sviluppi, sostituendosi agli antichi concetti di Lavoisier, Berzelius e Liebig. Oggigiorno questa teorica è accettata, non che la notazione che la richiama e la rappresenta [1], ma essa è subordinata ad una teorica più generale di cui sembra una conseguenza. È quello che ci rimane da dimostrare.

In una nota sulla teoria delle combinazioni gliceriche [2],

[1] Le formole $C^2H^3O.OH$ e $SO^2(OH)^2$ giornalmente adoperate, non sono che una variante delle formole di Williamson.

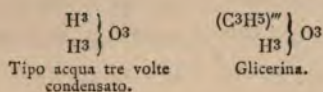
[2] *Ann. de Chimie et de Phys.* 3ᵉ série. T. LXIII, pag. 492.

l'autore ha mostrato che si poteva considerare la glicerina come un idrato del radicale C^3H^5 e rappresentare la sua composizione colla formola $\left.\begin{matrix}(C^3H^5)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$ che è analoga alle formole colle quali si rappresentavano, in conformità alle idee di Williamson, l'acido fosforico ordinario $\left.\begin{matrix}(PhO)''' \\ H^3\end{matrix}\right\} O^3$. Infatti, le diverse serie di eteri glicerici sono paragonabili alle diverse serie di fosfati ordinari od ortofosfati [1]. Questo radicale (C^3H^5), che è capace di sostituirsi a 3 atomi d'idrogeno, è generato dalla sottrazione di 3 atomi d'idrogeno dall'idrocarburo saturo C^3H^8. Appoggiandosi su questo fatto, riconosciuto allora come vero e che nessun fatto nuovo venne in seguito ad infirmare, che gli idrocarburi più ricchi in idrogeno sono quelli della serie C^nH^{2n+2}, alla quale appartiene il carburo C^3H^8 *(propano)*, l'autore fece derivare il radicale C^3H^5 di quel carburo dalla perdita di tre atomi d'idrogeno. Egli stabilisce che il radicale (C^3H^7), che è capace di sostituirsi ad un atomo d'idrogeno, deriva dallo stesso carburo per la perdita di un solo atomo d'idrogeno. La sottrazione di un atomo d'idrogeno sviluppa in questo residuo C^3H^7 una forza, in virtù della quale esso tende a combinarsi di nuovo con questo atomo d'idrogeno che gli manca, o a qualcosa di equivalente; e questa stessa forza lo rende atto, d'altra parte, a supplire ad un atomo d'idrogeno là ove ne manca uno. Parimenti, la perdita di tre atomi di idrogeno crea nel residuo $C^3H^5 = C^3H^8 - H^3$ una forza che lo rende atto a sostituirsi a tre atomi d'idrogeno, e la glicerina è precisamente generata dalla sostituzione di un

[1] E non, come l'aveva indicato Berthelot nella sua rimarchevole memoria, ai fosfati, pirofosfati e metafosfati.

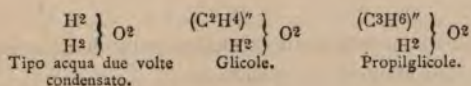
tal radicale a tre atomi d'idrogeno, nel tipo acqua tre volte condensato.

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 \qquad \left.\begin{matrix} (C^3H^5)''' \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

Tipo acqua tre volte condensato. Glicerina.

L'autore è andato più oltre. Egli suppose che i cinque atomi d'idrogeno erano divisi nel modo seguente tra i tre atomi di carbonio [$C^3H^5 = CH^2 - CH - CH^2$,] ed è quello, secondo il mio avviso, il primo tentativo che sia stato fatto di una simile ripartizione degli atomi in un radicale. Egli non ebbe seguito, poichè era una semplice supposizione. Alcuni anni dopo, Kekulé enunciò il principio direttivo che permette di operare tali ripartizioni di atomi in un modo razionale.

Tra il radicale «monobasico» $(C^3H^7)'$ ed il radicale «tribasico» $(C^3H^5)'''$ di cui parlava in allora l'autore, eravi una lacuna. Il residuo $C^3 H^6$, generato dalla sottrazione di due atomi d'idrogeno all'idrocarburo saturo $C^3 H^8$, deve possedere un valore di sostituzione e di combinazione equivalente a questi due atomi d'idrogeno. Ciò venne dimostrato in occasione delle ricerche intraprese sul liquido degli Olandesi e suoi analoghi, e che ebbero per conseguenza la scoperta dei *glicoli*. Questo residuo o radicale $C^3 H^6$, è il propileno, ed esso può sostituirsi, come il suo omologo l'etileno, a due atomi d'idrogeno in due molecole d'acqua condensate; i corpi che offrono questa costituzione sono i glicoli.

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} (C^2H^4)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} (C^3H^6)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

Tipo acqua due volte condensato. Glicole. Propilglicole.

E questi radicali « diatomici », come si chiamarono da quell'epoca, possono altresì combinarsi con due atomi di cloro e di bromo, combinazione che si compie direttamente, come avevano mostrato i chimici olandesi sulla fine del secolo scorso. L'autore ha fatto notare che il fenomeno è dello stesso ordine di quello che ci presenta la combinazione diretta di un metallo col cloro e col bromo.

Così il valore di sostituzione misura altresì il valore di combinazione; sono cose correlative, e l'etileno che può sostituirsi a due atomi d'idrogeno, può combinarsi direttamente con due atomi di cloro o di bromo od anche con due atomi d'idrogeno (Berthelot) o col loro equivalente. Parimenti il radicale *solforilo* $(SO^2)''$, che può sostituirsi a due atomi d'idrogeno, in due molecole d'acqua condensata (pagina 183), può anche combinarsi con due atomi di cloro per formare il cloruro di solforilo $(SO^2)''Cl^2$ (Regnault). I radicali della chimica minerale e della chimica organica mostrano quindi, per ciò che riguarda il valore di combinazione o di sostituzione, tutti gli attributi dei corpi semplici. E questo valore di sostituzione dei radicali, correlativo della loro capacità di combinazione, si chiamò e si chiama anche oggigiorno « atomicità ». Questo nome si estese presto agli stessi elementi (pag. 195) i cui radicali, definiti come testè si disse, non sono in qualche modo che i rappresentanti.

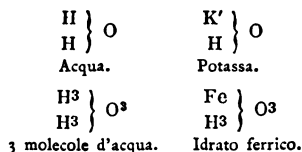
Io credo spettare a Odling l'onore di avere il primo enunciato chiaramente l'idea, che il valore di sostituzione o di combinazione dei corpi semplici, non è lo stesso. Egli attribuì all'idrato ferrico la formola $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ H^3\end{matrix}\right\}O^3$, essendo la potassa caustica rappresentata dalla formola $\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}O$. Nell'idrato di sesquiossido di ferro, il metallo è dunque sosti-

tuito a tre atomi d'idrogeno, mentre il potassio non rimpiazza che un solo atomo d'idrogeno nella potassa caustica.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}K'\\H\end{matrix}\right\}O$$

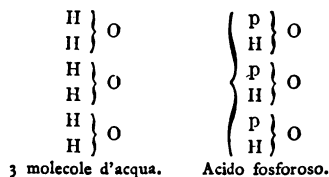
Acqua. Potassa.

$$\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 \qquad \left.\begin{matrix}Fe\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$$

3 molecole d'acqua. Idrato ferrico.

Nella sua memoria sui radicali [1], l'autore diede una formola dello stesso genere all'acido fosforoso, ch'egli rappresentava come $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Ph}\\H^3\end{matrix}\right\}O^3$.

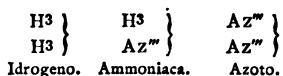
[1] *Ann. de Chim. et de Phys.* (3). T. XLVI, p. 307. L'autore ha emessa altresì l'ipotesi che il fosforo prendeva in qualche modo il posto di tre molecole d'acqua, come se un atomo di fosforo Ph fosse formato di tre sotto-atomi, $ph^3 = Ph$, cui ciascuno rimpiazzerebbe un atomo di idrogeno in una molecola d'acqua, trovandosi i residui delle tre molecole d'acqua, cui ciascuna avrebbe perduto un atomo d'idrogeno, in questo modo saldati dal fosforo *tribasico*.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}p\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}p\\H\end{matrix}\right\}O\\\left.\begin{matrix}p\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

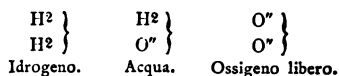
3 molecole d'acqua. Acido fosforoso.

L'idea che l'atomo di fosforo triatomico è formato dalla riunione di tre sotto-atomi, servì di tema a diversi particolari. Essa venne abbandonata dall'autore per la ragione che nel percloruro di fosforo e nell'acido fosforico bisognerebbe tagliare l'atomo di fosforo in 5 sotto-atomi. L'idea tipica servì di base a questo concetto, ma si vede chiaramente come essa condusse ad attribuire agli elementi dei valori di sostituzione o di combinazione differenti ed a mostrare per conseguenza che i loro atomi non sono equivalenti tra loro.

L'azoto è stato rappresentato come un elemento tribasico derivato dal tipo idrogeno tre volte condensato.

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} H^3 \\ Az''' \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Az''' \\ Az''' \end{matrix}\right\}$$

Idrogeno. Ammoniaca. Azoto.

L'ossigeno e lo solfo, il cui carattere «bibasico» era stato rilevato da Kekulé, erano considerati come derivati da un tipo idrogeno due volte condensato.

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} H^2 \\ O'' \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} O'' \\ O'' \end{matrix}\right\}$$

Idrogeno. Acqua. Ossigeno libero.

Il cloro, al contrario, e gli elementi analoghi, erano rapportati, dietro Gerhardt, al tipo idrogeno.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} H \\ Cl' \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} Cl' \\ Cl' \end{matrix}\right\}$$

Acido cloridrico. Cloro libero.

Così i diversi elementi passati in rassegna erano considerati come differenti gli uni dagli altri per il loro valore di sostituzione, potendo il fosforo e l'azoto sostituirsi a tre atomi d'idrogeno o combinarvisi; l'ossigeno e lo solfo, potendo sostituirsi a due atomi d'idrogeno o combinarvisi, mentre il cloro non si unisce che con un solo atomo d'idrogeno e non ne può rimpiazzare che uno solo.

II.

L'idea che l'acido cloridrico derivi da due volumi d'idrogeno per la sostituzione di un volume di cloro a un volume d'idrogeno, oppure che derivi da due volumi di cloro per la sostituzione di un volume d'idrogeno ad un

volume di cloro, era, in sostanza, un concetto antico. Dumas avevà fatto osservare fino dal 1828, che nella combinazione di un volume di cloro con un volume d'idrogeno, combinazione che dà origine a due volumi d'acido cloridrico, gli atomi d'idrogeno e gli atomi di cloro sembravano scindersi in due [1]. L'idea era perfettamente giusta, ma essa ha rivestito una forma di linguaggio che gli fece torto. Se Dumas avesse considerato due volumi di idrogeno e di cloro invece di un volume, chiamando molecola ciò ch'egli chiamava atomo, ed atomo ciò ch'egli designava per atomo di-

[1] *Traité de Chimie appliquée aux Arts.* T. I., Introd., p. XXXVIII. Berzelius, nel suo rendiconto, ha vivamente protestato contro questa idea di Dumas che avrebbe condotto il grande chimico francese, se fosse stata conservata e sviluppata, ad un concetto più giusto della teoria de' volumi di quella a cui si era fermato il maestro svedese. Questo concetto di Dumas è talmente importante, che io credo dover riprodurre testualmente il passo dov'esso è stato espresso.

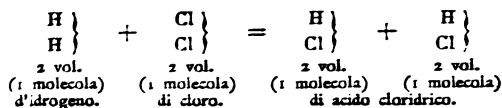
« Queste considerazioni sono così semplici, che torna inutile di insi-
« stere più a lungo. Ma ecco la difficoltà quando se ne tenta l'applicazione.
« Prendiamo un litro di cloro e supponiamo che contenga 1000 atomi;
« un litro d'acido cloridrico dovrà contenerne altrettanti. Ora,

	1 litro d'idrogeno	= 1000 atomi.
	e 1 litro di cloro	= 1000 atomi.
« formano	2 litri d'acido cloridrico	= 2000 atomi.

« Ma ogni atomo di cloro, combinandosi con un atomo d'idrogeno,
« non potè produrre che un atomo di acido cloridrico o 1000 atomi in
« tutto; bisogna dunque ammettere che gli atomi di cloro e di idro-
« geno siansi divisi in due per formare gli atomi di acido cloridrico.
« Ognuno di questi ultimi si compone quindi di un mezzo atomo di
« cloro e di un mezzo atomo d'idrogeno; lo stesso si dica del deutos-
« sido d'azoto. »

viso in due o mezz'atomo, avrebbe data alla sua proposizione una forma definitiva, che le seguenti formole esprimono chiaramente:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

2 vol.	2 vol.	2 vol.	2 vol.
(1 molecola)	(1 molecola)	(1 molecola)	(1 molecola)
d'idrogeno.	di cloro.	di acido cloridrico.	

In ogni caso si vede che nel concetto di Dumas la distinzione così importante tra due specie di ultime particelle, gli atomi ed i mezzi atomi (ciò che noi oggidì chiamiamo molecole ed atomi), riappare nella scienza, in un'epoca in cui le idee di Avogadro ed Ampère erano cadute in dimenticanza. L'idrogeno ed il cloro libero sono formati di due atomi *combinati fra loro.* L'ultima frase è importante ed è stata aggiunta da Gerhardt, che espresse lo stesso pensiero dicendo: il cloro libero è del cloruro di cloro; l'idrogeno libero è dell'idruro d'idrogeno. Ecco una nuova idea che si fa strada nella scienza. Rappresentare la molecola dei gas diatomici come formata di due atomi *combinati* fra loro, era ammettere che questi atomi esercitano l'uno sull'altro una affinità analoga a quella che unisce gli atomi dissimili nei composti; era considerare la molecola d'idrogeno come una combinazione dello stesso ordine della molecola d'acido cloridrico; valeva il rappresentare la combinazione diretta del cloro coll'idrogeno come una doppia decomposizione; era ripigliare, in una parola, dando loro però una forma più semplice, il tema di Avogadro ed Ampère ed il bel concetto di Dumas.

Così, l'idrogeno, il cloro, l'ossigeno e l'azoto sono formati, allo stato libero, di due atomi combinati fra loro. Un

certo numero di prove chimiche vengono in appoggio a questa proposizione.

È noto come lo stesso rame assai diviso attacca debolmente l'acido cloridrico alla temperatura ordinaria. L'idruro di rame, in quella vece, lo decompone con estrema energia. Brodie ha fatto osservare pel primo che questa reazione facilmente si spiega, se si ammette che all'affinità del cloro pel rame, viene ad aggiungersi l'affinità dell'idrogeno per l'idrogeno.

$$Cu\bar{H}\,[1] + \overset{+}{H}Cl = CuCl + \bar{H}\,\overset{+}{H}$$

Per ciò che riguarda l'ossigeno, il concetto in questione, ricevette una splendida conferma dalle celebri esperienze di Brodie sull'azione reciproca dei composti sopraossigenati. Come succede che il perossido d'idrogeno riduca così facilmente l'ossido d'argento, l'acido permanganico, l'acido percromico, riducendosi esso stesso, con vivo sviluppo di ossigeno? Azione di contatto, si diceva un tempo. È una parola che significa nulla. Giuoco naturale delle affinità, disse Brodie. L'ossigeno aggiunto all'acqua nell'acqua ossigenata, si unisce coll'ossigeno dell'ossido d'argento o con quello che è in eccesso negli acidi sopraossigenati, ed un atomo unendosi con un altro atomo, si forma una molecola di ossigeno che li contiene entrambi e che si svolge. Questa affinità dell'ossigeno per l'ossigeno la vince sull'affinità dell'acqua per l'ossigeno e su quella del perossido di manganese per l'ossigeno. Ecco perchè corpi saturi di ossigeno possono esercitare l'uno sull'altro un'azione riducente, senza

[1] Cu = 63.

una perdita di forza viva e per conseguenza ad uno svolgimento di calore. Queste due azioni inverse, sovrapponendosi, determinano un risultato tanto positivo che negativo, secondo la loro rispettiva intensità. Non è quindi permesso il dire che il rame e l'idrogeno hanno assorbito, combinandosi, una certa quantità di calore: essi ne svilupparono; soltanto, separandosi dalla combinazione in cui erano dapprima contenuti [1], gli elementi dell'idruro di rame ne hanno probabilmente assorbito di vantaggio: il risultato termico è dunque certamente negativo.

Per ciò che riguarda le riduzioni reciproche delle combinazioni sopraossigenate, Berthelot fa osservare ancora che l'acqua ossigenata, l'ozono e probabilmente l'ossido di argento nonchè gli acidi metallici, di cui si è già fatto parola, si formano con assorbimento di calore. Qui la cosa è indifferente e l'argomento non ha più valore. Ammettiamo che questi acidi metallici ed il perossido d'idrogeno contengano una quantità maggiore di calore degli ossidi inferiori ne' quali essi si riducono: dietro ciò si comprende la loro instabilità, ma non spiega la loro *reciproca* decomposizione.

L'azoto libero possiede una debole affinità per la maggior parte degli altri elementi, e le sue combinazioni con un certo numero di quest'ultimi, non si formano che indirettamente, e spesso con assorbimento di calore. La ragione è semplicissima: il calore svolto dalla combinazione dell'azoto col cloro, per esempio, è più debole del calore assorbito quando le molecole diatomiche del cloro e dell'azoto

[1] Questa combinazione è l'acido ipofosforoso, la cui azione sul solfato di rame dà origine ad idruro di rame.

si scindono in due atomi. E se la decomposizione del cloruro di azoto svolge calore, ciò prova semplicemente che la ricostituzione di queste molecole formate di due atomi simili, sviluppa maggior copia di calore che non ne assorbe la separazione degli atomi nel cloruro di azoto. Tutto ciò milita in favore dell'idea moderna, che le molecole di alcuni corpi semplici sono formate di più atomi che esercitano una certa attrazione l'uno sull'altro oppure che esauriscono l'uno sull'altro, in tutta od in parte, le affinità di cui sono dotati.

III.

Un passo importante è stato fatto in questa direzione da Kekulé. Considerando le combinazioni più semplici del carbonio, questo chimico eminente riconobbe dapprima che questo elemento doveva considerarsi come quadrivalente. Nelle sue combinazioni sature, un solo atomo di carbonio non è desso unito con 4 atomi d'idrogeno nel gas delle paludi, con 4 atomi di cloro nel cloruro di carbonio, con 3 atomi d'idrogeno e con 1 atomo di cloro nel cloruro di metilo, con 3 atomi di cloro e con 1 atomo d'idrogeno nel cloroformio; non è desso unito nell'acido carbonico con 2 atomi di ossigeno che valgono 4 d'idrogeno, e nel solfuro di carbonio con 2 atomi di solfo che valgono parimenti 4 atomi d'idrogeno? L'elenco dei composti di cui è parola, è lontano dall'essere completo; ma la dimostrazione è troppo nota perchè sia necessario l'insistere. Il carbonio è dunque un elemento quadrivalente o tetratomico come allora si diceva: ciò significa che la sua capacità di combinazione per l'idrogeno è quattro, mentre quella dell'azoto è tre,

quella dell'ossigeno è due, quella del cloro uno. Lo specchietto seguente mostra il valore crescente della capacità di combinazione di questi 4 elementi:

$\overset{\prime}{Cl}\,H$	acido cloridrico.
$\overset{\prime\prime}{O}\,H^2$	acqua.
$\overset{\prime\prime\prime}{Az}H^3$	ammoniaca.
$\overset{IV}{C}\,H^4$	gas delle paludi.

E la loro capacità di combinazione è eguale al loro valore di sostituzione, perchè se 1 atomo di carbonio si combina per saturarsi d'idrogeno, con 4 atomi di questo gas, esso può sostituirsi altresì a 4 atomi d'idrogeno, e noi possiamo riguardare la *guanidina*, per esempio, come derivata da 3 molecole di ammoniaca per la sostituzione di 1 atomo di carbonio a 4 atomi d'idrogeno.

Az^3H^9	$Az^3 \left\{ \begin{matrix} \overset{IV}{C} \\ H^5 \end{matrix} \right.$
3 mol. d'ammoniaca.	Guanidina.

È così ancora per gli atomi d'azoto, di ossigeno, di cloro: essi possono sostituirsi reciprocamente a 3, a 2, a 1 atomo d'idrogeno, come nei seguenti composti:

$(C^6H^5)H^3AzCl$	$(C^6H^5)\overset{\prime\prime\prime}{Az}AzCl$
Cloridrato d'anilina.	Cloruro di diazobenzolo.
$C^2H^5.OH$	$C^2H^3\overset{\prime\prime}{O}.OH$
Alcool.	Acido acetico.
$C^2H^3O.OH$	$C^2H^2\overset{\prime}{Cl}.OH$
Acido acetico.	Acido monocloracetico.

Così, la capacità di combinazione degli *elementi* determina il loro valore di sostituzione: queste due nozioni sono correlative e vengono espresse colla parola « *atomicità.* »

L'*atomicità* non è dunque altro che la *valenza* degli atomi, e l'introduzione nel linguaggio scientifico di questo termine, torna opportuna per la chiarezza; ad esso non può sostituirsi quello di equivalenza, per la ragione che questo valore o valenza differisce da un atomo all'altro. Vi sono degli atomi univalenti, bivalenti, trivalenti, quadrivalenti: si chiamano altresì monoatomici, diatomici, triatomici, tetratomici; ma questi termini oggigiorno presentano un inconveniente: essi vengono adoperati in una diversa accezione per designare i gas od i vapori dei corpi semplici le cui molecole sono formate da 1, 2 o 4 atomi. Bisogna evitare cotesta confusione.

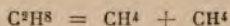
Nella serie delle combinazioni idrogenate summenzionate, la valenza degli atomi è determinata dal numero degli atomi d'idrogeno uniti con ciascuno d'essi. Gli atomi di cloro sono così fatti che ciascuno d'essi non può fissare che un solo atomo d'idrogeno, mentre gli atomi di ossigeno ne possono fissare due, gli atomi di azoto tre, gli atomi di carbonio quattro, per formare dei composti saturi d'idrogeno. La capacità di saturazione degli atomi di carbonio, è dunque quattro più grande di quella del cloro per lo stesso elemento, essendo l'unità di saturazione rappresentata da 1 atomo d'idrogeno. E se 1 atomo di carbonio fosse unito soltanto con 3 atomi d'idrogeno o con 2, gli mancherebbe nel primo caso una unità di saturazione e due nel secondo.

Ma ciò non è tutto. Kekulé è andato più oltre ed ha mostrato che gli atomi di carbonio possono unirsi gli uni agli altri ed esaurire in questo modo una porzione delle affinità che in essi risiedono. Ciò è di tale importanza che noi crediamo di dovere riprodurre qui la dimostrazione di quel chimico eminente. Essa si basa sul fatto che nei carburi d'i-

drogeno saturi, il numero degli atomi d'idrogeno non sorpassa mai il limite segnato dalla formola $C^n H^{n2+2}$. Eccone alcuni esempi:

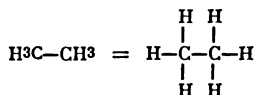
CARBURI	$C^n H^{2n+2}$
Metano	CH^4
Etano	C^2H^6
Propano	C^3H^8
Butano	C^4H^{10}
Pentano	C^5H^{12}
Esano	C^6H^{14}
Eptano	C^7H^{16}
Ottano	C^8H^{18}

Un atomo di carbonio isolato può unirsi con 4 atomi d'idrogeno, ma 2 atomi di carbonio non possono fissarne che sei. Perchè non otto? Per la ragione che in questo caso essi sarebbero entrambi saturi d'idrogeno e si separerebbero l'uno dall'altro, formando due molecole di gas delle paludi.

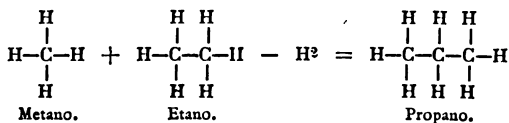
$$C^2H^8 = CH^4 + CH^4$$

Nell'etano, al contrario, i 2 atomi di carbonio non sono uniti che con 6 atomi d'idrogeno, perchè essi hanno scambiato mutuamente una unità di saturazione. Ciò richiede una spiegazione.

Prendiamo due molecole di gas delle paludi $CH^4 + CH^4$, se noi togliamo a ciascuna di esse un atomo d'idrogeno, noi otterremo due residui CH^3, ne' quali l'atomo di carbonio non sarà più saturo. Perdendo H, egli ha ricuperato una forza di combinazione che lo rende capace di unirsi di nuovo con un atomo d'idrogeno o a supplire ad un atomo d'idrogeno là ove ne manchi uno. Gli atomi di carbonio scambiano questa forza portandosi l'uno sull'altro. Eccoli riuniti per lo scambio di una unità di saturazione, ciascuno

accompagnato da 3 atomi d'idrogeno. Tal'è il significato della formola

$$H^3C{-}CH^3 = \begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

nella quale questo scambio di unità di saturazione è indicato dalle lineette che separano le lettere [1].

Lo stesso ragionamento mostrerà che 3 atomi di carbonio non potranno unirsi con più di 8 atomi d'idrogeno, per formare un composto saturo. Prendiamo, infatti, una molecola di etano C^2H^6, che è satura, ed una molecola di gas delle paludi CH^4; perchè il carbonio dell'una possa unirsi al carbonio dell'altra, bisogna che togliamo ad ognuna di esse un atomo d'idrogeno. In conseguenza di questa sottrazione di due atomi d'idrogeno quest'ultimi non saranno che otto ed uno degli atomi di carbonio dell'etano, così spogliato, potrà unirsi coll'atomo d'idrogeno, del metano privato esso stesso di un atomo d'idrogeno. I tre atomi di carbonio del nuovo idrocarburo, propano, formeranno in questa maniera una catena, solidamente riuniti dalle affinità stesse che saranno state tolte a ciascuno di essi. Le formole seguenti mostrano la generazione e l'aggruppamento atomico del propano.

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & | & & \\ H & - & C & - & H \\ & & | & & \\ & & H & & \\ & & \text{Metano.} & & \end{array} + \begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & \\ & & H & & H & & \\ & & & \text{Etano.} & & & \end{array} - H^2 = \begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & \\ & & & & \text{Propano.} & & & & \end{array}$$

[1] Questa notazione oggidì generalmente in uso, è stata adottata la prima volta nelle lezioni ch'io feci al Collegio di Francia durante l'estate del 1863, e che furono prima pubblicate nel *Moniteur Scientifique* del Dott. Quesneville, e più tardi sotto il titolo di *Leçons de philosophie chimique,* Hachette 1864. A questo proposito io rinvio il lettore alle pagine 140, 143, 145, 158 e 182 di quest'opera.

E qui torna immediatamente necessario premunire il lettore contro un errore. Le espressioni del genere di quelle testè scritte, non sono destinate a segnare a ciascun atomo la sua posizione nello spazio. Esse indicano le relazioni esistenti tra gli atomi. La formola precedente mostra in qual modo gli atomi d'idrogeno sono divisi tra gli atomi di carbonio, insieme riuniti dallo scambio di unità di saturazione e formanti come il nucleo o lo scheletro della combinazione. E le lineette indicanti la riunione, intercalate tra gli atomi, non fanno che esprimere il loro grado di saturazione. Esse indicano il numero e lo scambio delle unità di saturazione: non significano altro. Ogni atomo di carbonio quadrivalente è circondato da quattro lineette; gli atomi d'idrogeno univalenti non sono legati che da una sola.

L'esposto ragionamento si applicherebbe parimenti ai carburi d'idrogeno saturi, contenenti un maggior numero di atomi di carbonio. Gli atomi di carbonio in numero di 4, 5, 6 scambierebbero tra loro una parte della capacità di saturazione che risiede in essi. Riesce facile vedere che intorno a questi nuclei carburati in quella maniera formati, non resterebbero che 10, 12 o 14 posti disponibili per altrettanti atomi d'idrogeno. Così, a cagion d'esempio, 4 atomi di carbonio esigono 6 unità di saturazione per costituirsi in un nucleo solidamente aggregato; sopra 16 unità di saturazione che risiedevano nei 4 atomi di carbonio, non ne restano quindi che 10 che siano disponibili per la fissazione degli atomi d'idrogeno.

I precedenti particolari mettono in chiaro il significato e l'importanza della grande idea di Kekulé. Questa idea fa comprendere tre cose che non sembravano avere tra loro alcun legame, cioè:

1.° Il fatto che nessun carburo d'idrogeno saturo può contenere un numero di atomi di carbonio superiore a quello indicato dalla formola $C^n H^{2n+2}$;

2.° L'altro fatto sul quale Laurent e Gerhardt avevano tanto insistito, cioè, che il numero degli atomi d'idrogeno contenuti negli idrocarburi è sempre pari.

3.° La grande stabilità di questi idrocarburi: essa si deve alla grande affinità non solo dell'idrogeno pel carbonio, ma altresì del carbonio pel carbonio.

Questi fatti che furono rivelati dall'osservazione non presentavano se non un carattere empirico. Eccoli spiegati e subordinati ad un principio da cui essi derivano, come naturali conseguenze.

L'affinità del carbonio per il carbonio, tal'è la causa della infinita varietà, della moltitudine immensa delle combinazioni del carbonio; la ragione d'essere della chimica organica. Nessun altro elemento possiede allo stesso grado la proprietà direttiva dell'elemento carbonio, cioè la facoltà che posseggono i suoi atomi di combinarsi, di saldarsi gli uni cogli altri, in modo da costituire quello scheletro così variabile nella sua forma, nelle sue dimensioni, nella sua solidità, e che in qualche modo serve di punto di appoggio agli altri materiali, voglio dire agli atomi degli altri elementi. Nullameno quest'ultimi non sono privi della proprietà di unirsi fra loro. A questo riguardo torna utile l'entrare in alcuni dettagli.

IV.

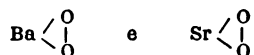
Noi ci siamo già intrattenuti dei gas e dei vapori diatomici. Le molecole d'idrogeno sono formate di due atomi

che essendo univalenti e combinati fra loro, hanno esaurito, pel fatto di questa unione, tutta la capacità di combinazione risiedente in essi. La molecola d'idrogeno non può quindi servire di punto d'appoggio ad un'altra molecola: essa rappresenta una combinazione satura che non può modificarsi se non per sostituzione. Lo stesso si verifica per una molecola di cloro, e quando queste due molecole vengono in conflitto tra loro, esse si decompongono reciprocamente, e l'acido cloridrico piglia origine, come vedemmo, per lo scambio degli atomi di cloro e d'idrogeno nelle molecole di questi gas diatomici.

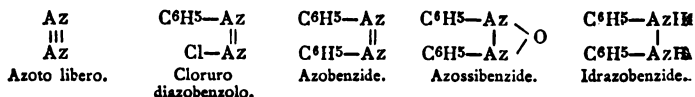
Parimenti, la molecola d'ossigeno è formata di due atomi insieme combinati, e siccome ognuno d'essi possiede una capacità di combinazione che è rappresentata da due unità, così si può rappresentare l'unione dei due atomi come cementata dallo scambio di queste due unità di saturazione od atomicità. E, in conformità alla suindicata notazione, si può rappresentare questo doppio scambio con due lineette d'unione. La molecola di ossigeno diventa allora $O=O=2$ volumi. Ma si comprende ancora come questi due atomi di ossigeno siano semplicemente riuniti dallo scambio di una sola unità di saturazione: due di queste unità diventano allora disponibili, e si vede che, in questo caso, una molecola di ossigeno può servire di punto di appoggio ad altri atomi, che ponno essere fissati da ciascuno dei due atomi d'ossigeno. Se $O=O$ rappresenta una coppia satura, il simbolo $-O-O-$ rappresenterebbe una coppia non satura e capace di fissare due atomi, per esempio, di idrogeno. Questo concetto spiega la costituzione dell'acqna ossigenata $H-O-O-H$.

Certi perossidi posseggono evidentemente la costituzione

dell'acqua ossigenata. Così è dei perossidi di bario e di stronzio, che si possono rappresentare colle formole

$$Ba \langle {O \atop O} \quad \text{e} \quad Sr \langle {O \atop O}$$

Le considerazioni che abbiamo fatto valere per l'ossigeno bivalente, si applicano all' azoto trivalente. Nell' azoto libero noi possiamo considerare i due atomi della molecola come scambianti le unità di saturazione od atomicità di cui sono provveduti, e questo scambio dà luogo ad una solida unione che pochi elementi hanno il potere di disturbare, intervenendo direttamente. È noto come l'azoto libero non si unisce direttamente che con un piccolissimo numero di corpi.

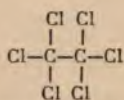
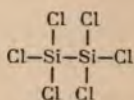
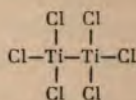
Questa coppia di atomi d'azoto Az ≡ Az rappresenta, dal punto di vista calorifico, un sistema più stabile (avendo dato luogo allo sviluppo di una maggiore quantità di calore) che non un composto formato, per esempio, da un atomo di azoto e da tre atomi di cloro. Ma questi due atomi di azoto Az≡Az, che scambiano tre unità di saturazione, ne possono scambiare due od una sola, ed allora, come nel precedente caso, la molecola di azoto può servire di punto d'appoggio ad altri elementi nelle combinazioni complesse. Eccone degli esempi. Li prendo in quelle rimarchevoli combinazioni organiche, conosciute sotto il nome di *composti azoici* e *diazoici*.

$Az \equiv Az$	$C^6H^5-Az = Az-Cl$	$C^6H^5-Az = Az-C^6H^5$	$C^6H^5-Az-Az-C^6H^5$ (i due Az uniti a O)	$C^6H^5-AzH-AzH-C^6H^5$
Azoto libero.	Cloruro diazobenzolo.	Azobenzide.	Azossibenzide.	Idrazobenzide.

Qui si vede chiaramente come la coppia non satura dei due atomi di azoto può servire di punto d'appoggio ad altri atomi o di punto di attacco alle loro affinità, se si potesse usare questa espressione figurata. Si vede altresì che non sono soltanto gli elementi come il cloro, l'idrogeno, l'ossigeno che possono fissarsi, nel modo anzidetto, sopra degli atomi di azoto (o sopra d'altri), i quali non sono più saturati nelle loro affinità o non hanno esaurita la loro capacità di combinazione. Dei gruppi, che come il fenilo $C^6 H^5$, figurano nelle precedenti formole, dividono questa proprietà degli elementi. Il fenilo può godere l'ufficio e prendere il posto di un certo atomo d'idrogeno, mancandogli un atomo d'idrogeno per diventare benzina. Sopra questo argomento ci ritorneremo.

Fin qui mostrammo l'origine, lo sviluppo e le conseguenze della idea moderna che, gli atomi dei corpi semplici possono esaurire sopra di sè medesimi una parte o tutta la loro *capacità di combinazione*, di cui sono forniti; ora dobbiamo comprendere il valore di questa parola. Noi riscontrammo questa proprietà in un grado elevato negli atomi di carbonio, l'abbiamo ritrovata negli atomi di idrogeno, in quelli di ossigeno e di azoto, cioè negli elementi ordinari dei composti organici. Ma altri corpi semplici ne sono dotati, e noi la riscontreremo nel silicio, nei metalli; ciò che adesso dimostreremo.

Tra gli elementi quadrivalenti analoghi al carbonio, si possono contare il silicio ed il titanio. Infatti, si conoscono dei tetracloruri di silicio ($Si\,Cl^4$) e di titanio ($Ti\,Cl^4$). Friedel riescì a preparare un sesquiioduro ed un sesquicloruro di silicio, l'analogo, quest'ultimo, del sesquicloruro di carbonio $C^2\,Cl^6$, che presenta la costituzione dell'etano (pag. 198). L

due atomi di carbonio, uniti fra loro, avendo scambiato una unità di saturazione od atomicità, ne conservano 6 che sono in certo modo disponibili per 6 atomi di cloro. Nel sesquiioduro e nel sesquicloruro di silicio i 6 atomi di iodio o di cloro godono lo stesso ufficio, ed i due atomi di silicio sono uniti tra loro, scambiando la quarta unità di saturazione o valenza che risiede in ognuno di essi.

```
    Cl Cl                Cl  Cl               Cl  Cl
    |  |                 |   |                |   |
 Cl—C——C—Cl          Cl—Si——Si—Cl         Cl—Ti——Ti—Cl
    |  |                 |   |                |   |
    Cl Cl                Cl  Cl               Cl  Cl
```

Sesquicloruro di carbonio. Sesquicloruro di silicio. Sesquicloruro di titanio.

Il sesquicloruro di titanio presenta un'analoga costituzione. È a notarsi che le formole di cui ci occupiamo non potrebbero essere raddoppiate. Si conosce la densità di vapore di tutti questi corpi, e la loro condensazione molecolare dev'essere espressa dalle formole precedenti.

I cloruri di ferro e di alluminio sono analoghi ai cloruri precedenti. Le classiche ricerche di E. Sainte-Claire Deville e Troost sulla densità del vapore di questi cloruri, devono far loro attribuire le formole $Fe^2 Cl^6$ e $Al^2 Cl^6$. E si deve ammettere che i due atomi di ferro e di alluminio sono uniti fra loro come lo sono gli atomi di carbonio, di silicio e di titanio nei cloruri corrispondenti.

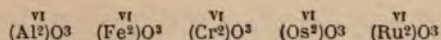
Le coppie Fe-Fe e Al-Al sarebbero dunque esavalenti. Questa è una ingegnosa idea di Friedel. Considerando il ferro come quadrivalente nella pirite $Fe S^2$ [1], quel distinto

[1] Il tetracloruro ferrico corrispondente alla pirite, non esiste. Si può interpretare questo fatto dicendo che nell'azione del cloro sul protocloruro, se non si forma del tetracloruro, ciò si deve alla circostanza

chimico riguarda i composti ferrici come contenenti due atomi di ferro tetratomico uniti fra loro per lo scambio di due unità di saturazione. Nella coppia (Fe-Fe), che è il *ferricum*, non resterebbero quindi libere o disponibili che 6 unità di saturazione. Il cloruro cromico violetto e, forse, i composti che si chiamano sesquicloruro di osmio e di rutenio, posseggono la stessa costituzione molecolare dei due cloruri precedenti.

$[\overset{IV}{Al}\text{-}\overset{IV}{Al}]\overset{VI}{}Cl^6$	$[\overset{IV}{Fe}\text{-}\overset{IV}{Fe}]\overset{VI}{}Cl^6$	$[\overset{IV}{Cr}\text{-}\overset{IV}{Cr}]\overset{VI}{}Cl^6$	$[\overset{IV}{Os}\text{-}\overset{IV}{Os}]\overset{VI}{}Cl^6$	$[\overset{IV}{Ru}\text{-}\overset{IV}{Ru}]\overset{VI}{}Cl^6$
Cloruro di alluminio.	Esacloruro di ferro.	Esacloruro di cromo.	Esacloruro di osmio.	Esacloruro di rutenio.

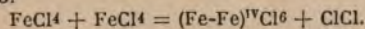
Gli ossidi corrispondenti sono:

$$\overset{VI}{(Al^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Fe^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Cr^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Os^2)}O^3 \quad \overset{VI}{(Ru^2)}O^3$$

Non bisogna confondere questi triossidi coi sesquiossidi propriamente detti, che contengono degli elementi trivalenti, come l'arsenico, l'antimonio, il bismuto, l'oro. Questi sesquiossidi corrispondono a dei tricloruri, ed i due atomi di metallo che contengono, sono uniti, non tra loro, ma per l'intermediario di un atomo d'ossigeno.

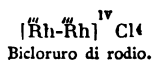
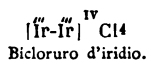
$\overset{'''}{As}Cl^3$	$\overset{'''}{Sb}Cl^3$	$\overset{'''}{Bi}Cl^3$	$\overset{'''}{Au}Cl^3$
Cloruro d'arsenico.	Cloruro d'antimonio.	Cloruro di bismuto.	Cloruro aurico.
$O\langle^{\overset{'''}{As}O}_{\overset{'''}{As}O}$	$O\langle^{\overset{'''}{Sb}O}_{\overset{'''}{Sb}O}$	$O\langle^{\overset{'''}{Bi}O}_{\overset{'''}{Bi}O}$	$O\langle^{\overset{'''}{Au}O}_{\overset{'''}{Au}O}$
Anidride arseniosa.	Sequiossido d'antimonio.	Sequiossido di bismuto.	Sequiossido d'oro.

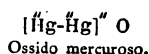
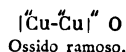
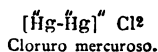
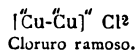
---

che l'affinità del ferro per il ferro, la vince su quella del 4° atomo di cloro per il ferro.

$$FeCl^4 + FeCl^4 = (Fe\text{-}Fe)^{IV}Cl^6 + ClCl.$$

Aggiungiamo, che ricerche importanti sui sali ferrici, dovute a Scheurer-Kestner, confermarono l'esistenza di questi sali del *ferricum* esavalente Fe^2.

L'iridio ed il rodio formano dei tricloruri e dei sesquiossidi bene caratterizzati, e che sembrano rientrare nella serie precedente. Ma essi formano ancora dei bicloruri o piuttosto dei tetracloruri nei quali si può ammettere l'esistenza delle coppie (Ir-Ir) e (Rh-Rh), formati dall'unione di due atomi di iridio o di due atomi di rodio, i quali, avendo scambiata una unità di saturazione, non sono più in possesso che di quattro atomicità.

$[\overset{'''}{Ir}-\overset{'''}{Ir}]^{IV} Cl^4$	$[\overset{'''}{Rh}-\overset{'''}{Rh}]^{IV} Cl^4$
Bicloruro d'iridio.	Bicloruro di rodio.

Finalmente, ultimo esempio di unioni che possono formare gli atomi di un solo e stesso metallo, collo scambio parziale delle loro atomicità od unità di saturazione, si può ammettere che le combinazioni ramose e le combinazioni mercurose contengono, le prime, due atomi di rame, le seconde due atomi di mercurio uniti fra loro. I cloruri e gli ossidi ramoso e mercuroso prendono dunque le formole seguenti:

$[\overset{''}{Cu}-\overset{''}{Cu}]'' Cl^2$	$[\overset{''}{Hg}-\overset{''}{Hg}]'' Cl^2$
Cloruro ramoso.	Cloruro mercuroso.
$[\overset{''}{Cu}-\overset{''}{Cu}]'' O$	$[\overset{''}{Hg}-\overset{''}{Hg}]'' O$
Ossido ramoso.	Ossido mercuroso.

A pagina 106 abbiamo sufficientemente giustificata la formola che qui si attribuisce al cloruro mercuroso, e conseguentemente sembra che sia permesso d'attribuire un'analoga composizione al cloruro ramoso; tuttavia havvi una riserva da fare a questo proposito.

CAPITOLO II.

I.

L'AFFINITÀ E L'ATOMICITÀ, DUE DISTINTE PROPRIETÀ DEGLI ATOMI.

Nelle pagine precedenti abbiamo definito l'atomicità considerandola come la capacità di saturazione degli atomi o come la loro valenza nelle combinazioni. È dunque una proprietà degli atomi inerente alla loro natura. Possiamo chiederci in che differisce dall'affinità.

L'affinità è la forza di combinazione, l'energia chimica. Essa determina l'intensità e la direzione delle reazioni chimiche, ed è misurata dagli effetti termici che queste reazioni producono. Essa varia essenzialmente da un atomo all'altro. Combinandosi cogli atomi d'idrogeno, gli atomi di cloro, di bromo e di iodio svolgono quantità di calore diversissime: la loro affinità per l'idrogeno è del pari assai diversa ed è in rapporto colle quantità di calore svolte. Ma se noi consideriamo le combinazioni degli stessi elementi coll'ossigeno, l'ordine delle affinità si troverà rovesciato. È il cloro che è dotato delle più deboli affinità per questo corpo; i composti di cloro e di ossigeno sono molto instabili, alcuni detonanti, cioè formati con assorbimento di calore. L'affi-

nità o l'energia chimica considerata in un dato elemento è dunque qualcosa di relativo. Essa dipende dalla natura dell'elemento con cui il primo si combina.

Dipende altresì dalle condizioni nelle quali i corpi si trovano collocati. Berthollet aveva già messa in evidenza la influenza che sull'affinità esercitano gli stati fisici dei corpi, il loro grado di coesione, la insolubilità. Ciò è troppo noto perchè sia necessario insistervi (vedi pagina 5).

Ma è conveniente che si richiami qui come gli agenti fisici, calore, luce, elettricità, possono aumentare o diminuire l'energia chimica, stimolare o disturbare l'esercizio dell'affinità. Riscaldate del mercurio ad un certo grado, voi mettete i suoi atomi in uno stato in cui essi sono capaci di attrarre gli atomi di ossigeno. Scaldate maggiormente, gli atomi di mercurio e di ossigeno di nuovo si separeranno. L'affinità del mercurio per l'ossigeno è dunque subordinata alla temperatura. È dunque una proprietà relativa e non assoluta, come il peso atomico. Parimenti, un flusso di scintille elettriche o l'effluvio della scarica oscura, può determinare delle combinazioni tra atomi che rimarrebbero senza azione gli uni sugli altri nelle condizioni ordinarie. Inversamente, le stesse influenze possono provocare delle decomposizioni, come fa la corrente elettrica. In questo caso ancora le condizioni in cui si trovano collocati gli atomi esercitano una visibile influenza sulle loro affinità.

L'atomicità è la capacità di saturazione od il valore di sostituzione degli atomi, e questa *valenza* degli atomi è qualcosa di essenzialmente diverso dalla forza di combinazione o dall'energia che risiede in essi. Essa governa la forma delle combinazioni, e questa varia da un atomo all'altro. Così, le combinazioni idrogenate del cloro, dell'ossi-

geno, dell'azoto e del carbonio hanno una forma diversa (pag. 195) e gli atomi di carbonio sono così fatti, ch'essi possono attrarre quattro atomi d'idrogeno, mentre gli atomi di azoto non ne possono annettere che tre, ecc. E bisogna notare che la forza colla quale gli atomi d'idrogeno sono attratti da questi diversi corpi semplici è indipendente dal numero di atomi che è fissato in ogni caso. Non è forse noto che se il cloro si unisce all'idrogeno con una estrema energia, l'ossigeno vi si combina con forza minore, il carbonio difficilmente e soltanto quand'è sollecitato dalle più potenti influenze, infine che l'azoto non vi si unisce direttamente?

Ecco dunque due nozioni essenzialmente diverse e sulle quali la scienza si fonda: l'*affinità*, l'*atomicità*.

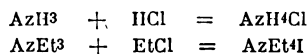
II.

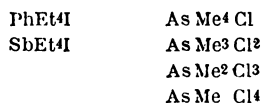
L'ATOMICITÀ, PROPRIETÀ RELATIVA DEGLI ATOMI.

Proseguiamo questo parallelo. L'atomicità o capacità di saturazione è dessa qualche cosa di immutabile e fisso per ciascuna specie di atomo, qualunque siano le combinazioni in cui essi entrano? Niente affatto. Bisogna considerare che l'azione degli atomi è reciproca, e che in un composto formato di due atomi eterogenei, le proprietà dell'uno sono influenzate da quelle dell'altro, dovendo entrambi, in qualche modo, accomodarsi insieme. L'atomicità è dunque una proprietà relativa degli atomi come la stessa affinità. E riesce facile il provarlo. L'azoto, il fosforo, l'arsenico e l'antimonio si combinano soltanto con tre atomi di idrogeno; gli ultimi tre elementi si combinano altresì con tre atomi di cloro;

ma mentre il fosforo e l'antimonio si possono unire con cinque atomi di cloro per formare dei pentacloruri, l'arsenico non può unirsi che con tre atomi di questo elemento. Nella capacità di saturazione di questi corpi semplici per l'idrogeno ed il cloro vi sono dunque delle differenze essenziali. Le combinazioni idrogenate offrono una forma particolare ed appartengono ad un certo tipo, lo stesso per tutte; i composti clorati non vi corrispondono esattamente, potendo il fosforo e l'antimonio, non l'arsenico, formare col cloro dei cloruri appartenenti ad un tipo particolare.

Consideriamo ora alcune altre combinazioni che forma lo stesso gruppo di corpi. Per nessuno di essi si conosce una combinazione idrogenata od una combinazione etilata o metilata appartenente al tipo RX^5. Ma quest'azoto, che non può fissare nè cinque atomi d'idrogeno, nè cinque gruppi etilici, è unito nel sale ammoniaco con quattro atomi d'idrogeno ed uno di cloro, nell'ioduro di tetretilammonio con quattro gruppi etilici e con un atomo di iodio.

$$AzH^3 + HCl = AzH^4Cl$$
$$AzEt^3 + EtCl = AzEt^4I$$

Pel fosforo, per l'arsenico e per l'antimonio, abbiamo i composti:

$PhEt^4I$	$As\,Me^4\,Cl$
$SbEt^4I$	$As\,Me^3\,Cl^2$
	$As\,Me^2\,Cl^3$
	$As\,Me\,Cl^4$

che appartengono al tipo RX^5.

Le combinazioni metilate dell'arsenico sono, sotto il punto di vista che c'intrattiene, degne di attenzione. L'arsenico non può unirsi nè con cinque atomi di cloro, nè con cinque

gruppi metilici. Ma si conoscono dei composti ben definiti che contengono, per un atomo d'arsenico, quattro gruppi metilici ed un atomo di cloro o quattro atomi di cloro ed un gruppo metilico, tanto egli è vero che la capacità di combinazione dell'arsenico, che è la stessa pel cloro e per il metilo, varia, si sviluppa in qualche modo, quando il cloro ed il metilo si presentano *entrambi* per entrare in combinazione coll'arsenico.

Le combinazioni ossigenate dei corpi semplici di cui si parla, appartengono generalmente ai tipi RX^3 e RX^5. Ma anche qui si notano delle particolarità degne di attenzione. L'azoto è bivalente nel biossido d'azoto Az O [1]: così questo composto non è saturo. È quadrivalente nell'$Az O^2$: per cui quest'ultimo tende ad unirsi con sè stesso, a bassa temperatura in modo da formare il corpo $O^2 \overset{v}{Az}—\overset{v}{Az} O^2$.

L'arsenico forma collo solfo un composto AsS^2 o $As^2S^4 = S^2\overset{v}{As}—\overset{v}{As}S^2$ il cui analogo non è conosciuto nella serie ossigenata.

Conchiudiamo quindi, perciò che riguarda l'azoto ed i suoi congeneri, che non v'ha nulla di assoluto nella capacità di saturazione degli atomi, perchè constatiamo che quest'ultima varia secondo la natura degli elementi o dei gruppi che sono uniti ai corpi semplici di cui si tratta.

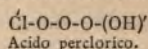
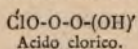
Consideriamo un'altra famiglia, quella del cloro. Questo corpo ed i suoi congeneri si comportano coll'idrogeno, l'etilo, i metalli, come elementi univalenti.

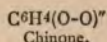
ClH	Acido cloridrico.
$Cl\acute{E}t$	Cloruro di etilo.
ClK	Cloruro di potassio.
$Cl^2\overset{''}{Pb}$	Cloruro di piombo.
$Cl^3\overset{'''}{Sb}$	Cloruro di antimonio, ecc.

[1] Oppure $—\overset{'''}{Az}O$.

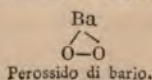
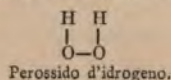
Lo stesso non si nota nelle diverse combinazioni ossigenate del cloro e de' suoi congeneri, nelle quali la capacità di saturazione di questi elementi per l'ossigeno, va gradatamente esaurendosi. Così, nell'acido ipocloroso $Cl(OH)'$ il cloro è univalente; è pentavalente nell'acido clorico $ClO^2(OH)$, settevalente nell'acido perclorico [1] $ClO^3(OH)$. Col-

[1] Io aveva già emessa l'idea che in alcuni composti ossigenati ricchi in ossigeno, gli atomi di questo corpo potevano essere uniti fra loro in modo da formare una catena. Così, io aveva rappresentato la costituzione dell'acido clorico e dell'acido perclorico colle formole:

$\acute{C}lO\text{-}O\text{-}O\text{-}(OH)'$ Acido clorico. $\acute{C}l\text{-}O\text{-}O\text{-}O\text{-}(OH)'$ Acido perclorico.

E questa ipotesi aveva trovato più tardi un appoggio nelle idee emesse sulla costituzione dei chinoni. È noto che Graebe e Liebermann hanno considerato il chinone come un derivato benzenico nel quale il gruppo diatomico $[O\text{-}O]''$ era sostituito a 2 atomi di idrogeno della benzina.

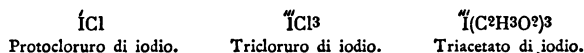
C^6H^6 Benzina. $C^6H^4(O\text{-}O)''$ Chinone.

Questa idea si dovette abbandonare, ed io debbo rinunciare alla mia antica ipotesi sulla costituzione degli acidi del cloro, dello solfo, ecc. L'esistenza di una catena di atomi di ossigeno negli acidi superiori del cloro sembrerebbe, d'altra parte, conciliarsi difficilmente colla stabilità sempre più grande di questi acidi, a misura che il numero degli atomi di ossigeno aumenta. Io mi associo quindi all'idea che il cloro è eptatomico o settevalente nell'acido perclorico, e che lo solfo è esavalente nell'acido solforico. Dato il fatto delle proporzioni multiple, se noi ammettiamo che l'atomicità varî per gradi, non v'ha ragione alcuna per non ammettere che un dato elemento può manifestare, rispetto all'ossigeno, una capacità di combinazione sette volte più grande che rispetto all'idrogeno. Tuttavia aggiungiamo che, in alcuni perossidi analoghi all'acqua ossigenata, si deve ammettere come in quest'ultima l'esistenza di due atomi di ossigeno uniti tra loro.

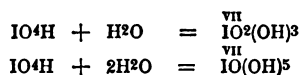
Perossido d'idrogeno.

Perossido di bario.

l'acido perclorico noi paragoneremo l'acido permanganico $MnO^3(OH)$ nel quale il manganese è settevalente: esso è bivalente nel bicloruro $MnCl^2$, probabilmente quadrivalente nel perossido MnO^2, ecc.

L'iodio, che appartiene alla famiglia di cui è parola, offre una particolarità degna a notarsi: esso forma col cloro un protocloruro ClI nel quale sembra godere l'ufficio di elemento univalente, come nell'ioduro di potassio, composto saturo. Nel protocloruro, l'iodio non è punto saturo, perchè può fissare due nuovi atomi di cloro per formare un tricloruro. E questo tricloruro di iodio è pure una combinazione atomica, perchè i tre atomi di cloro possono essere sostituiti da tre gruppi *ossacetilo* (Schützenberger).

Abbiamo quindi i seguenti composti:

$\acute{I}Cl$	$\overset{'''}{I}Cl^3$	$\overset{'''}{I}(C^2H^3O^2)^3$
Protocloruro di iodio.	Tricloruro di iodio.	Triacetato di iodio.

Nell'acido iodico $IO^2(OH)'$ l'iodio è pentavalente: è settevalente nell'acido periodico $IO^3(OH)'$. Quest'ultimo acido forma degli idrati assai rimarchevoli ai quali corrispondono anche dei sali definiti [1]. Questi idrati sono:

$$IO^4H + H^2O = \overset{VII}{I}O^2(OH)^3$$
$$IO^4H + 2H^2O = \overset{VII}{I}O(OH)^5$$

Il carattere poliatomico dell'iodio è assai più pronunciato di quello del cloro, ed è cosa degna di considerazione che l'iodio possa fissare nei diversi idrati dell'acido periodico, uno, tre o cinque gruppi ossidrili, per formare delle combinazioni relativamente stabili.

[1] Il periodato di sodio ordinario è $IO^3 \langle {(OH) \atop (ONa)^2} + H^2O$.

Passiamo ad un'altra famiglia, quella dell'ossigeno, che è un elemento bivalente. Com'esso, lo solfo, il selenio, il tellurio sono bivalenti nelle loro combinazioni idrogenate. Essi sono quadrivalenti negli acidi anidri SO^2, $Se O^2$, $Te O^2$ e nei cloruri $Se Cl^4$, $Te Cl^4$; esavalenti nelle anidridi SO^3, $Se O^3$, $Te O^3$ e negli acidi solforico $SO^2 (OH)^2$, selenico $Se O^2 (OH)^2$, tellurico $Te O^2 (OH)^2$. L'ossigeno, che appartiene alla stessa famiglia, è uno degli elementi bivalenti meglio caratterizzati. Può esso, come i suoi congeneri, funzionare, in alcuni casi, da elemento quadrivalente? Ciò non è impossibile, ed in appoggio di questa supposizione si potrebbe invocare un fatto importante scoperto da Friedel. L'ossido di metilo $(CH^3)^2 O$ si unisce coll'acido cloridrico HCl, sebbene si possano riguardare entrambi come saturi. E la combinazione è abbastanza stabile per non dissociarsi completamente alla temperatura dell'ebollizione. Se la molecola $(CH^3)^2 O, HCl$ può esistere allo stato di vapore, l'ipotesi dell'ossigeno quadrivalente renderebbe conto di questo fatto: il cloro e l'idrogeno potrebbero essere attratti nello stesso tempo che i gruppi metilici (Friedel).

Lo sviluppo di atomicità supplementari nell'ossigeno, spiegherebbe, come fece notare recentemente Friedel, la formazione di certe combinazioni dette molecolari, segnatamente della fissazione dell'acqua di cristallizzazione, per un grande numero di molecole anidre. Ma quest'argomento si riannette ad una questione generale che sarà trattata più innanzi.

Una considerazione che non è priva d'interesse, può trovare qui il suo posto. L'ossigeno è bivalente; lo solfo, il selenio, il tellurio, mostrano, in una moltitudine di composti, delle atomicità superiori. Parimenti, in un'altra fami-

glia, il cloro è univalente, almeno nelle sue combinazioni coll'idrogeno ed i metalli; l'iodio può manifestare delle atomicità superiori. Non sembra che questa tendenza a sviluppare delle atomicità d'ordine più elevato, sia in rapporto coll'accrescimento dei pesi atomici: in una sola e medesima famiglia, gli elementi più pesanti sembrano più atti degli altri a formare combinazioni d'ordine più elevato, cioè a manifestare delle atomicità superiori.

Il cromo non è senza analogia collo solfo; Mendéléeff lo classifica, col molibdeno ed il tungsteno, nel gruppo dell'ossigeno e dello solfo. In questo metallo il carattere esavalente è ancora più pronunciato che non nello solfo; lo diventa maggiormente nel molibdeno e nel tungsteno i cui pesi atomici sono più elevati e pei quali si conoscono degli esacloruri. Ma i composti clorati del tungsteno offrono un esempio saliente della variazione dell'atomicità in un solo e stesso elemento. Tacendo del dicloruro di tungsteno, si conoscono tre altri cloruri bene definiti, cioè:

$$WCl^4$$
$$WCl^5$$
$$WCl^6$$

nei quali il tungsteno entra evidentemente con una valenza o valore di combinazione che differisce come i numeri 4, 5, 6.

Consideriamo ancora alcuni altri metalli dal punto di vista che ci intrattiene, cioè dell'atomicità variabile e della sua tendenza ad aumentare di valore coll' accrescimento del peso atomico.

Il ferro è bivalente nel bicloruro, quadrivalente nel bisolfuro $Fe\,S^2$ e nell'esacloruro $(Fe—Fe)^{VI}Cl^6$ (Friedel), ma

si sa che il biossido corrispondente al bisolfuro ed il tetracloruro non sono noti, nuova prova che l'atomicità è funzione della natura di due elementi che si combinano.

Il rutenio [1] forma un tetracloruro ben definito, ma l'esacloruro di rutenio non è conosciuto. Una tale combinazione esiste, invece, coll'osmio, l'analogo del rutenio ed il cui peso atomico è più elevato. Soggiungiamo che nell'acido perrutenico e nell'acido osmico, che è così stabile, il rutenio e l'osmio fanno funzione di elementi ottovalenti.

Noi possiamo egualmente paragonare il rodio all'iridio, il palladio al platino; poi i metalli alcalini all'argento, all'oro ed al tallio. Limitiamoci a quest'ultimo confronto [2]. I metalli alcalini e l'argento sono univalenti. L'oro, il cui peso atomico è più elevato di quello dell'argento, forma non solo un protocloruro, ma ancora un tricloruro assai caratterizzato. Lo stesso si può dire del tallio paragonato al cesio ed al rubidio. Per tutti questi metalli, le atomicità d'ordine superiore si sviluppano coll'accrescimento del peso atomico.

[1] Il ferro, il rutenio e l'osmio formano una serie nella tabella di Mendéléeff (pagina 117).

[2] Il gruppo dei metalli alcalini propriamente detti, comprende i seguenti metalli:

Li, Na, K, Rb, Cs.

Si può aggiungervi un sotto-gruppo che comprenda l'argento, il rame, l'oro ed il tallio. Il rame sembra qui fuori di posto; tuttavia alcune ragioni militano in favore del ravvicinamento di questo metallo coll'argento, e fra queste l'isomorfismo del Cu^2S e dell'Ag^2S (pag. 130 e 131). Quanto al tallio, è evidentemente permesso di ravvicinarlo ai metalli alcalini, sebbene nella tabella di Mendéléeff si trovi collocato in un'altra serie.

Veniamo al carbonio, e con questo esempio chiuderemo questa lunga discussione.

Sull'esempio di Kekulé, abbiamo considerato il carbonio come quadrivalente, nelle combinazioni sature ch'esso forma coll'ossigeno, lo solfo, l'idrogeno, il cloro. Ma esistono altre combinazioni del carbonio nelle quali questo elemento non è saturo. L'ossido di carbonio, $CO = 2$ volumi, ce ne fornisce un esempio. In questo corpo il carbonio non ha esaurito la sua capacità di combinazione per l'ossigeno, poichè esso può fissarne un altro atomo per formare il gas carbonico CO^2.

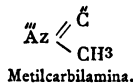
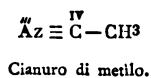
E la sua affinità, la sua energia di combinazione, non è esaurita di vantaggio nell'ossido di carbonio, poichè questo gas sviluppa del calore combinandosi coll'ossigeno. E tuttavia l'ossido di carbonio rappresenta una molecola stabile, una combinazione definita, sebbene non satura. L'affinità per l'ossigeno vi ha ancora sede sotto forma di forza viva, ma senza manifestarsi fintanto che la molecola rimane ossido di carbonio. Per la sua forma, il suo tipo, questa molecola differisce da quella dell'acido carbonico, e se noi consideriamo le unità di saturazione che sono scambiate nelle due combinazioni troviamo, che questo scambio cade sopra due nell'ossido di carbonio, sopra quattro nell'acido carbonico. Ne risulta che, nell'ossido di carbonio, l'atomo di carbonio gode ufficio di un elemento bivalente, mentre esso è quadrivalente nell'acido carbonico. In sostanza, questo non è che un modo di esprimersi, perchè si può aggiungere che se esso non manifesta intieramente la capacità di combinazione che possiede per l'ossigeno, non è meno vero che la possegga, perchè la manifesterà dal momento che se ne presenterà l'occasione. L'ossido di carbonio contiene un atomo di carbonio che è ancora in possesso di

due unità di saturazione, ciò che si può esprimere colla formola $= \overset{IV}{C} = \overset{''}{O}$, essendo l'acido carbonico $\overset{''}{O} = \overset{IV}{C} = \overset{''}{O}$.

Sarebbe tempo sprecato se si volesse porre e discutere la questione della variabile atomicità, se essa dovesse ridursi a questi termini. Ma non è così. Cooper fece osservare pel primo che il carbonio esiste in un gran numero di combinazioni, nello stato in cui si trova nell'ossido di carbonio. Ed è ciò che importa di esaminare e di stabilire, perchè lo scopo più elevato della chimica si è di scoprire la costituzione dei corpi, di determinare l'aggruppamento e le mutue relazioni degli atomi, di definire, in conseguenza, l'ufficio che ciascuno di essi gode rispetto a' suoi vicini. E se, tra questi atomi, ve ne sono di quelli che non abbiano esaurito la loro capacità di combinazione, bisogna distinguerli dagli altri ed indicarli con un segno caratteristico. Ciò sarà di grande aiuto per l'intelligenza delle formole di costituzione e per l'interpretazione delle reazioni chimiche, perchè non bisogna dimenticare che le proprietà dei corpi sono funzioni della loro costituzione. Scegliamo degli esempi.

Ecco due corpi isomeri, il cianuro di metilo e la metilcarbilamina di Gautier. La loro composizione è espressa dalla formola $C^2 H^3 Az$, che nulla mi insegna sulle cause della loro isomeria. Quest'ultima è interpretata in una maniera assai soddisfacente dalle formole razionali proposte da Gautier:

$$\overset{'''}{Az} \equiv \overset{IV}{C} - CH^3 \qquad \overset{'''}{Az} \begin{array}{l} /\!\!/ \overset{''}{C} \\ \backslash CH^3 \end{array}$$

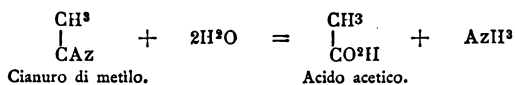
Cianuro di metilo. Metilcarbilamina.

La prima rappresenta una combinazione del cianogeno. L'azoto trivalente esaurisce la sua capacità di combinazione scambiando tre unità di saturazione con un atomo di

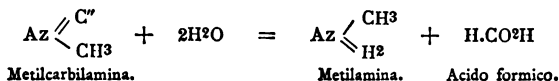
carbonio quadrivalente. Il gruppo (C Az) è dunque univalente, perchè il carbonio non vi è saturato. Si è il cianogeno: esso può fissare, mercè il suo carbonio non saturato, del metilo. La metilcarbilamina è una base, un'ammoniaca composta che contiene dell' azoto trivalente. Quest' ultimo scambia una unità di saturazione con un gruppo metilo; ne scambia due con un atomo di carbonio che prende qui il posto di due atomi di idrogeno. Difatti, si potrebbe dire che la metilcarbilamina è della metilamina cui due atomi d'idrogeno sono sostituiti da un atomo di carbonio bivalente. Ciò è bene espresso la parola carbilamina.

Ho io bisogno di aggiungere che quest' ultima non è se non una semplice veduta teorica, ma che le formole precedenti interpretano delle reazioni e non sono in qualche modo se non la rappresentazione compendiosa e comoda di quelle reazioni? [1].

Noi diremo dunque che il carbonio è contenuto nei due composti isomerici di cui è parola, sotto due differenti

[1] Il carbonio è unito col carbonio nel cianuro di metilo. Così questo corpo fornisce, per l' azione della potassa, dell' acido acetico dove il carbonio è unito col carbonio.

$$\underset{\text{Cianuro di metilo.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CAz \end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Acido acetico.}}{\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO^2H \end{matrix}} + AzH^3$$

I 2 atomi di carbonio sono uniti coll'azoto nella metilcarbilamina, e conseguentemente separati l'uno dall'altro. Così si separeranno per l'azione della potassa, rimanendo uno unito coll'azoto allo stato di metilamina, l'altro formando dell'acido formico.

$$\underset{\text{Metilcarbilamina.}}{Az \begin{matrix} // C'' \\ \backslash CH^3 \end{matrix}} + 2H^2O = \underset{\text{Metilamina.}}{Az \begin{matrix} / CH^3 \\ \backslash\backslash H^2 \end{matrix}} + \underset{\text{Acido formico.}}{H.CO^2H}$$

forme: quadrivalente nel cianuro di metilo, bivalente nella metilcarbilamina, saturo nel primo, se vuolsi, non saturo nel secondo. E questo è utile a notarsi, perchè questa notazione serve a rappresentare la costituzione dei corpi, cioè le relazioni reciproche tra gli atomi, ed a interpretare le reazioni che ne dipendono.

Aggiungiamo un ultimo esempio ai precedenti, che scegliemmo tra molti altri.

L'urea è un amido, cioè un derivato dell'ammoniaca, ed i due atomi di azoto ch'essa contiene hanno lo stesso valore e sono uniti collo stesso atomo di carbonio; separati l'un l'altro, essi sono entrambi trivalenti. L'isomero dell'urea, l'isocianato di ammonio, contiene l'azoto sotto due stati; un atomo è trivalente, ed è quello che è unito al gruppo carbonilo; il secondo è pentavalente, ed è quello che con quattro atomi costituisce il gruppo ammonio. Le formole seguenti rappresentano dunque la costituzione di questi corpi che possono trasformarsi l'uno nell'altro.

$$O=\overset{IV}{C}\begin{cases}\overset{'''}{Az}H^2\\ \overset{'''}{Az}H^2\end{cases} \qquad \overset{'''}{Az}\begin{cases}=CO\\ -\overset{V}{Az}H^4\end{cases}$$

Urea. Isocianato d'ammonio.

In questo caso, è precisamente un cambiamento nello stato di saturazione dell'azoto che determina e che spiega la trasformazione dell'isocianato di ammonio in urea, e la trasformazione dell'urea in isocianato di ammonio.

III.

Che cosa abbiamo voluto provare fin qui? Noi abbiamo cercato di stabilire che l'atomicità non è più immutabile

della stessa affinità, che è una proprietà relativa degli atomi. Essa, infatti, varia per un solo e stesso elemento nelle diverse combinazioni che può formare con altri elementi, secondo la natura di questi ultimi, e nelle combinazioni ch'esso può formare collo stesso corpo semplice, secondo lo stato di saturazione del composto che si considera. Essa varia altresì colla temperatura, perchè tutti sanno che per certi elementi, alcune forme di combinazione non possono sussistere che entro certi limiti di temperatura.

Queste variazioni nella capacità di combinazione degli atomi sono evidentemente legate alla loro intima natura, al loro modo di essere. Esse dipendono probabilmente dai loro modi di movimento. Quando due atomi eterogenei arrivano nelle loro sfere di azioni reciproche, non possono unirsi senza che i loro movimenti si coordinano; è necessario un accomodamento, e questo accomodamento è mutuo. Esso determinerà la forma della combinazione ed anco la forma e l'estensione della nuova molecola nello spazio. Ecco perchè la capacità di combinazione o di saturazione di un dato atomo non è che una proprietà relativa; essa non potrebbe essere la stessa riguardo agli atomi di tutti gli elementi, perchè ognuno di questi ultimi ha la sua propria individualità, i suoi propri movimenti, e questi hanno bisogno di coordinarsi con quelli dell'atomo che entra in combinazione. Le proprietà fondamentali dell'uno, energia chimica e capacità di combinazione, sono influenzate dalle proprietà dell'altro e lo saranno differentemente secondo la natura di quest'ultimo.

Secondariamente, diremo, che nelle combinazioni multiple che un elemento forma con un altro, lo stato di sa-

turazione del primo varia. Questo fatto ci è noto per la legge delle proporzioni multiple. Noi sappiamo che l'affinita di un elemento per un altro si esaurisce per gradi; e sono precisamente questi gradi che segnano lo stato di saturazione del primo. Sotto questo riguardo la teoria dell'atomicità non è dunque se non l'espressione rinnovellata e ringiovanita della legge delle proporzioni multiple, come noi lo facemmo notare saranno tredici anni [1]. Con ciò si vuol dire che i due concetti siano identici, e che la prima non segni alcun progresso sull'altra e sia per conseguenza superflua? Una tale opinione non è sostenibile. Quale differenza tra questa nozione delle proporzioni multiple, che non è se non se l'espressione diretta di un fatto sperimentale, e quella teoria ragionata che consiste nel ricercare per ogni corpo semplice le forme di combinazione che lo caratterizzano, nel paragonare gli elementi fra loro, sotto questo rapporto, nell'attribuire a ciascuno di essi una capacità di saturazione che può variare da un composto ad un altro, ma che è perfettamente definita in un dato composto, nel ricercare come questa proprietà interviene nella costituzione delle combinazioni chimiche, come ogni atomo esaurisce, unendosi con altri atomi, diversi o *della stessa natura*, la capacità di combinazione di cui è dotato, e nel servirsi di tutti questi dati per stabilire i rapporti probabili che esistono tra gli atomi nelle combinazioni, e conseguentemente, per costruire l'edifizio molecolare. Quest' ultimo punto è talmente importante che ci sembra indispensabile di tornarci sopra. Ma innanzi chiudere la discussione che c' intrattiene, noi dobbiamo spiegarci sopra

[1] *Leçons de philosophie chimique*, pag. 221.

un punto delicato. Gli elementi il cui grado di saturazione non varia, come l'idrogeno e, in una certa misura, i metalli alcalini, sono facilissimi da caratterizzare. Essi sono univalenti. Non si può dire lo stesso di quelli che formano dei composti multipli. Diremo noi che il fosforo e l'azoto sono elementi trivalenti? Essi lo sono nelle loro combinazioni più numerose e più stabili. In altre, sono pentavalenti. Così è dell'azoto nel sale ammoniaco, nel quale è unito con 5 elementi univalenti, 4 d'idrogeno e 1 di cloro. E l'ammoniaca può unirsi coll'acido cloridrico precisamente perchè l'azoto ch'essa contiene non è assolutamente saturo. Esso lo è rispetto all'idrogeno, non riguardo all'acido cloridrico.

La stessa difficoltà si presenta pel fosforo, l'arsenico, l'antimonio (vedi pag. 209). Da alcuni si sostenne che questi elementi sono trivalenti, da altri ch'essi sono pentavalenti. Lasciando da parte la questione di sapere ciò ch'essi sono per sè stessi assolutamente, diremo ch'essi godono l'ufficio di elementi trivalenti in un ordine di composti, e che in altri composti fanno ufficio di elementi pentavalenti. Ciò basta non solo per determinare la struttura atomica di questi composti e di quelli che ne derivano, come gli acidi dell'azoto, del fosforo e dell'arsenico [1], ma ancora

[1] I seguenti esempi sono opportunissimi per mostrare l'utilità pratica di queste considerazioni sull'atomicità. Ecco le formole che rappresentano la composizione delle due serie di combinazioni di cui si fa menzione nel testo.

$\overset{'''}{Az}H^3$ Ammoniaca.	$\overset{'''}{Ph}H^3$ Idrogeno fosforato.	$\overset{'''}{As}H^3$ Idrogeno arseniato.
»	$\overset{'''}{Ph}Cl^3$ Tricloruro di fosforo.	$AsCl^3$ Cloruro d'arsenico.

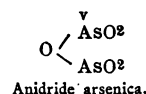
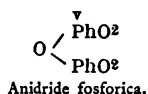
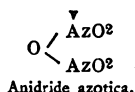
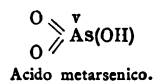
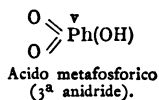
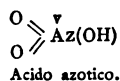
per interpretare il modo di formazione e le reazioni di tutti questi corpi, e si è questo il punto essenziale.

Dai precedenti si vede che s' incontrerebbero serie difficoltà se si volesse assegnare a ciascun elemento una determinata capacità di saturazione, un'atomicità fissa. Per un certo numero di elementi poliatomici saremmo imbarazzati nella scelta, perchè riesce qualche volta difficile di segnare il termine della saturazione. Nulla di più facile per l'idrogeno, l'ossigeno, il boro, il silicio, ed un gran numero

$\overset{'''}{Az}(OH)^3$ Acido azotoso normale.	$\overset{'''}{Ph}(OH)^3$ Acido fosforoso.	$\overset{'''}{As}(OH)^3$ Acido arsenioso normale (sconosciuto).
$\overset{'''}{Az}\langle^{O}_{OH}$ (con $=O$ e $-OH$) Acido azotoso (prima anidride azotosa).	»	»
$O\langle^{\overset{'''}{Az}=O}_{Az=O}$ Anidride azotosa.	»	$O\langle^{\overset{'''}{As}=O}_{As=O}$ Anidride arseniosa.
$\overset{v}{Az}H^4Cl$ Cloruro d'ammonio.	$\overset{v}{Ph}H^4I$ Ioduro di fosfonio.	$\overset{v}{As}Me^4I$ Ioduro di tetrametilarsonio.
»	$\overset{v}{Ph}Cl^5$ Percloruro di fosforo.	$\overset{v}{As}MeCl^4$ Tetracloruro di monometilarsina.
$\overset{v}{As}(OH)^5$ Idrato azotico normale (sconosciuto).	$\overset{v}{Ph}(OH)^5$ Idrato fosforico normale (sconosciuto).	$\overset{v}{As}(OH)^5$ Idrato arsenico normale (sconosciuto).
$O=\overset{v}{Az}(OH)^3$ Acido ortoazotico (sconosciuto).	$O=\overset{v}{Ph}(OH)^3$ Acido ortofosforico normale (sconosciuto).	$O=\overset{v}{As}(OH)^3$ Acido ortoarsenico (1ª anidride).
$O=\overset{v}{Az}(O^3\overset{'''}{Bi})$ Sotto-azotato di bismuto (ortoazotato).	$O=\overset{v}{Ph}(OH)^2$ $O\langle$ $O=Ph(OH)^2$ Acido pirofosforico (2ª anidride).	$O=\overset{v}{As}(OH)^2$ $O\langle$ $O=As(OH)^2$ Acido piro-arsenico.

di metalli. L'idrogeno, i metalli alcalini, l'argento, possono essere qualificati di univalenti; gli alcalino-terrosi, il magnesio, lo zinco, il rame, ecc., sono bivalenti. Altri elementi, al contrario, sfuggono a questo apprezzamento e non potrebbero essere caratterizzati dal grado della loro atomicità, per la ragione ch'essa varia secondo il grado e la natura delle combinazioni che si considerano.

I chimici che pensano essere l'atomicità una proprietà fissa degli atomi, invariabile quanto i loro pesi relativi,

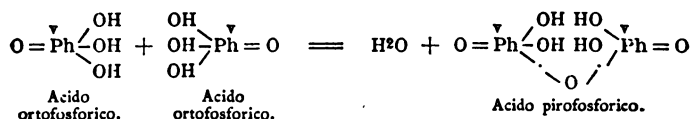
$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle\!\!\rangle\overset{v}{Az}(OH)$	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle\!\!\rangle\overset{v}{Ph}(OH)$	$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle\!\!\rangle\overset{v}{As}(OH)$
Acido azotico.	Acido metafosforico (3ª anidride).	Acido metarsenico.
$O\left\langle\begin{matrix}\overset{v}{Az}O^2\\AzO^2\end{matrix}\right.$	$O\left\langle\begin{matrix}\overset{v}{Ph}O^2\\PhO^2\end{matrix}\right.$	$O\left\langle\begin{matrix}\overset{v}{As}O^2\\AsO^2\end{matrix}\right.$
Anidride azotica.	Anidride fosforica.	Anidride arsenica.

Qui si vede chiaramente dove conduce l'applicazione dei principi già enunziati (pag. 223). Senza preoccuparci della questione di sapere qual'è la capacità di saturazione degli atomi di azoto, di fosforo e di arsenico (e ben si scorge che essa è relativa), noi indichiamo semplicemente quella ch'essi manifestano in una serie di composti ed approfittiamo di questo fatto per istabilire i rapporti di saturazione tra gli atomi e per renderci conto, fino ad un certo punto, della struttura delle molecole. Essa è semplicissima pei composti idrogenati e clorati; essa non lascia d'essere abbastanza complessa per alcuni derivati ossigenati. Ma si resta colpiti della chiarezza che la notazione, che scaturisce dalle considerazioni sull'atomicità, spande non solo sulla costituzione, ma altresì sul modo di formazione e sulle proprietà di questi acidi. Pigliamo un solo esempio, il più complesso.

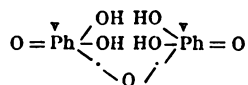
Scaldando moderatamente l'acido fosforico ordinario od ortofosforico, lo si converte in acido pirofosforico. Ora, l'analisi dell'acido pirofosforico e dei pirofosfati mostra che quest'acido non differisce dall'ortofosforico che per mezza molecola d'acqua. È necessario

si lasciano guidare da altre considerazioni. Essi scelgono certe forme di combinazioni, certi tipi che, più stabili o più importanti di altri, sembrano loro caratteristici per un determinato elemento, e proprio a fissare la sua atomicità. Così, pei corpi della famiglia dell'azoto, si considerò come caratteristico il tipo AX^3; l'azoto ed i suoi congeneri furono quindi considerati come trivalenti. Ma qui si presenta una difficoltà. È noto che i corpi semplici di cui è parola, posseggono una grande tendenza a formare

quindi che concorrano due molecole d'acido per la formazione di una molecola d'acqua, ed i residui di queste due molecole rimangano uniti per l'intermediario di un atomo di ossigeno, il quale basta per saturare il fosforo delle due molecole. Ciò è espresso dalla seguente equazione:

$$O=\overset{v}{Ph}\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\overset{v}{Ph}=O \;=\!=\; H^2O + O=\overset{v}{Ph}\begin{matrix}OH & HO\\OH & HO\\ \multicolumn{2}{c}{O}\end{matrix}\overset{v}{Ph}=O$$

Acido ortofosforico. — Acido ortofosforico. — Acido pirofosforico.

La molecola dell'acido fosforico è dunque più complessa di quella dell'acido fosforico, e si vede ch'essa dev'essere quadribasica, perchè contiene 4 atomi di idrogeno basico. Così, la costituzione, il modo di generazione, le proprietà fondamentali dell'acido pirofosforico sono chiaramente indicate dalla formola

$$O=\overset{v}{Ph}\begin{matrix}OH & HO\\OH & HO\\ \multicolumn{2}{c}{O}\end{matrix}\overset{v}{Ph}=O$$

Le formole degli acidi fosforico, pirofosforico, fosforoso, sono fondate sulle considerazioni relative all'atomicità o valenza degli atomi di fosforo e di ossigeno. Io domando, che cosa ci avrebbe insegnato sulla struttura atomica di tutte queste molecole, la legge delle proporzioni multiple come altra volta si enunciava? È quindi con ragione che noi abbiamo detto, che fu d'uopo rinnovare e ringiovanire questa legge per farne uscire ciò che precede.

dei composti più complessi appartenenti al tipo AX^5. Quale ufficio ponno essi godere in quest'ultimi composti? Essi sono, dicono, trivalenti come negli altri. Infatti, si ammise che i composti AX^5 non sono vere combinazioni atomiche nelle quali tutti gli atomi sono uniti in modo da formare una sola molecola: essi sono divisi in certa quale maniera in due campi, essi formano due distinte molecole combinate tra loro. $AX^5 = AX^3 + X^2$. Donde due sorta di combinazioni: le combinazioni atomiche, la cui molecola forma due volumi di vapore, e le combinazioni molecolari, nelle quali una molecola è aggiunta ad un'altra molecola, e che, quand'esse assumono la forma gasosa, occuperanno 4 volumi di vapore. Così è per il percloruro di fosforo, per l'iodidrato d'idrogeno fosforato, pel sale ammoniaco, ecc. Questo modo di vedere è già stato confutato. Le combinazioni di cui si parla, sono dei veri composti chimici, soltanto essi si dissociano e si decompongono quando si riscaldano (pagina 101 e seguenti).

Mi sembra difficile l'ammettere che un composto chimico propriamente detto sia formato dalla sovrapposizione pura e semplice di due molecole, che si sarebbero attratte come tali e che conserverebbero una specie di individualità, dopo d'avere contratta questa unione. Perchè l'ammoniaca attrae l'acido cloridrico? per la ragione che il nitrogeno ch'essa contiene non è saturo. E qui è d'uopo intenderci. Si ammette che il sale ammoniaco AzH^4Cl rientra nel tipo AzX^5, e generalmente ed implicitamente si suppone che il cloro ed i quattro atomi di idrogeno sono uniti individualmente coll'azoto quintivalente. Ma il cloro può egli abdicare in questo modo la sua affinità per l'idrogeno, per portarsi sull'azoto che per esso ha una debole attrattiva?

Si è quella una difficoltà che venne sollevata da lungo tempo da Chevreul e che sembra aggravata dalle considerazioni termiche. La separazione del cloro e dell'idrogeno deve dar luogo ad un assorbimento considerevole di calore, l'unione del cloro e dell'azoto non può produrre che un debole sviluppo di calore. Il risultato termico della reazione dovrebbe dunque essere negativo e la formazione del sale ammoniaco dovrebbe produrre un assorbimento di calore. È il contrario che ha luogo. Ora quella difficoltà scompare, se si ammette che nel cloruro di ammonio l'affinità del cloro per l'idrogeno è soddisfatta, ma non per la sua unione con un certo atomo d'idrogeno, ma per l'attrazione ch'esso esercita sopra tutti gli atomi d'idrogeno nella sfera dei quali esso è ora collocato.

L'ammoniaca si combina, a freddo, coll'acido cloridrico per la ragione che dei residui di energia risiedono nell'azoto e, fors'anco, nel cloro. Per il fatto di questa combinazione, un nuovo stato d'equilibrio si stabilisce tra *tutti gli elementi*, di maniera che tutte le affinità e le attrazioni atomiche irradiano in certo modo, tra gli atomi d'azoto, d'idrogeno, di cloro. Ecco il modo d'agire dell'affinità.

Gli atomi d'idrogeno e di cloro si sono uniti con un forte sviluppo di calore e sembrano avere esaurito la loro reciproca affinità, e tuttavia, quando la molecola d'acido cloridrico arriva nella sfera d'azione della molecola d'ammoniaca, si manifesta un nuovo sviluppo di calore. Ed ecco il perchè: entrambe le molecole, libere nei loro movimenti innanzi la combinazione, non lo saranno più dopo: esse sono incatenate l'una all'altra ed eseguiranno i loro movimenti molecolari ed intramolecolari, con una certa intensità e secondo un determinato modo, come un solo sistema avente

un centro di gravità unico. Pel fatto della combinazione v'ha quindi, in ultima analisi, perdita di energia, ed in questo caso, come in altri, l'effetto totale può essere una risultante di più fenomeni concomitanti e che si sovrappongono, cioè: la variazione dell'energia molecolare, la variazione dell'energia atomica. Ecco la causa dello sviluppo di calore.

L'ammoniaca può unirsi coll'acido cloridrico, per la ragione che gli atomi di azoto sono così fatti, o se vuolsi, sono animati di movimenti tali, ch'essi possono ammettere nel loro sistema, non soltanto tre atomi d'idrogeno, ma un quarto atomo d'idrogeno ed un atomo di cloro, e che i movimenti di questi cinque atomi possono coordinarsi con quelli dell'azoto, in un nuovo sistema avente una certa forma ed una certa estensione nello spazio. Ecco il fatto dell'atomicità.

Noi diremo dunque che l'acido cloridrico può unirsi coll'ammoniaca per due ragioni: primieramente, perchè gli atomi che si uniscono sono in possesso di residui d'affinità; in secondo luogo, perchè gli atomi di azoto possono *ammettere* nella loro sfera d'azione un quarto atomo di idrogeno ed un atomo di cloro.

Da questo esempio, si vede chiaramente la differenza che passa tra le due nozioni. Si vede altresì che noi facciamo risalire ad uno stato particolare, ad una proprietà fondamentale d'uno degli atomi che contiene l'ammoniaca, la facoltà che questa possiede di attrarre l'acido cloridrico. E questo è logico. Ammettendo l'esistenza degli atomi, noi facciamo una ipotesi: bisogna concepirla più larga che è possibile, in modo da farne derivare tutti i fatti e rendere inutile la creazione e l'uso di ipotesi secondarie. Le mole-

cole chimiche sono formate da atomi che si attraggono. Ecco l'ipotesi. Io so bene che gli atomi sono invisibili e non si possono toccare, ed io non credo che la prova diretta della loro esistenza e della loro mutua attrazione possa in avvenire essere data. Ma questa attrazione atomica non è se non una forma dell'attrazione universale, e, come ipotesi, altrettanto legittima. Perchè innestare sopra questa ipotesi una seconda, quella di una speciale attrazione che eserciterebbe, in una combinazione bell'e fatta, una molecola sopra di un' altra? Ci pare più probabile, che queste combinazioni dette molecolari, non differiscano essenzialmente dalle combinazioni atomiche, e che è nelle proprietà degli atomi stessi che bisogna cercare la ragione di essere.

IV.

Troviamo conveniente di entrare qui in alcuni particolari a proposito delle combinazioni dette molecolari.

Io introduco del cloruro di calcio nell'acqua ed osservo uno sviluppo di calore che accenna ad un' azione chimica; si effettuò una combinazione, e la molecola del cloruro di calcio che ci sembra completamente satura, ha tuttavia attratta una o più molecole d'acqua. A mio avviso, non sono le stesse molecole del cloruro di calcio e dell'acqua che hanno determinato quest'azione chimica, bensì gli atomi che queste molecole contengono, che non erano saturi, o, con altre parole, che hanno conservato un residuo di energia ed una capacità di saturazione che non era intieramente esausta. D'allora, essi hanno potuto esercitare gli uni sugli altri un'azione, debole certamente, ma sufficiente a deter-

minare un'azione chimica. Secondo noi, è dunque una combinazione atomica che là si è formata e che diede luogo ad uno sviluppo di calore. Questo calore non proverebbe unicamente una perdita di forza viva nei moti molecolari, perdita che dà ordinariamente luogo a cambiamenti fisici, ma ancora una perdita di forza viva nei moti intramolecolari, cioè nei movimenti atomici, la qual perdita è la conseguenza ed il testimonio di azioni chimiche.

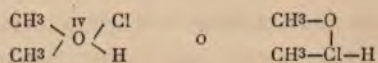
Ma, si dirà, questo concetto suppone che le molecole che noi consideriamo come complete, non lo sono, e che gli atomi che noi supponiamo soddisfatti e saturi, conservano un residuo di energia. È infatti ciò che bisogna ammettere, perchè l'esperienza c' insegna che è molto difficile di fissare per un elemento, e sopratutto per un elemento poliatomico, i limiti assoluti della saturazione. I partigiani dell'atomicità assoluta si gettano in grandi difficoltà volendo caratterizzare gli elementi dietro l'atomicità segnata dal limite di saturazione, l'atomicità massima. Questo limite non è assoluto, esso varia secondo le condizioni in cui si trova posto l'elemento e secondo le combinazioni che si considerano.

Il manganese ed il piombo sono essi saturi nei loro bicloruri? Ciò non è probabile; perchè havvi luogo a credere che esistano dei tetracloruri assai instabili, è vero, e che non esistono se non in soluzione eterea (Nicklés), ma la cui effimera esistenza prova nullameno che gli atomi di manganese e di piombo, possono fissare più di 2 atomi di cloro.

Come si vede, riesce impossibile il tracciare con certezza, almeno per alcuni elementi, i limiti della saturazione, e non si fa una ipotesi gratuita supponendo che dei composti che

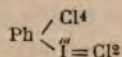
ci sembrano saturi, e dove le forze chimiche sembrano esaurite, conservano ancora, per alcuni dei loro atomi, una sufficiente energia per determinare delle combinazioni.

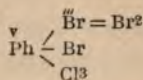
Tal'è l'idea, o piuttosto l'ipotesi, che si può invocare onde interpretare l'esistenza e la ragione di essere delle combinazioni dette molecolari. Così, nel cloridrato d'ossido di metilo di Friedel, potrebbe darsi, come l'abbiamo già fatto osservare, che l'ossigeno dell'ossido di metilo, o il cloro dell'acido cloridrico, fossero ancora in possesso di un residuo di energia chimica. L'ossigeno potrebbe diventare quadrivalente o il cloro trivalente; la costituzione del cloridrato d'ossido di metilo sarebbe allora rappresentata dall'una o dall'altra delle formole seguenti:

$$\begin{array}{l} CH^3 \searrow \overset{IV}{O} \nearrow Cl \\ CH^3 \nearrow \quad \searrow H \end{array} \qquad o \qquad \begin{array}{l} CH^3-O \\ \qquad\;\; | \\ CH^3-Cl-H \end{array}$$

Analoghe considerazioni si possono invocare quando vuolsi rendere conto dell'esistenza di un gran numero di combinazioni complesse, sali doppi, composti diversi contenenti acqua di cristallizzazione. La forza chimica è evidentemente in giuoco nella formazione di queste combinazioni, perchè esse si fanno in proporzioni definite e con sviluppo di calore. Ma, d'altra parte, i chimici hanno sempre pensato che là si trattasse di un genere particolare di composti chimici. La forza che fissa l'acqua di cristallizzazione sul solfato di rame, è forse la stessa che mette in conflitto l'acido solforico e l'ossido di rame e che tiene collegati gli elementi del solfato, ma bisogna confessare ch'essa agisce a gradi diversissimi. Difatti, in molte azioni chimiche dove l'affinità si esaurisce gradatamente, questa dif-

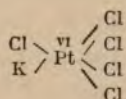
ferenza nell'intensità delle forze, è manifesta. Nel percloruro e nel perbromuro di fosforo, 2 atomi di cloro e di bromo sono più debolmente ritenuti degli altri tre. Ma quando il percloruro di fosforo si combina col cloruro d'iodio o che il protocloruro fissa 4 od anche 8 di atomi di bromo, quanto la forza che dà origine a queste fragili combinazioni, dev'essere più debole di quella che è in azione quando il fosforo si unisce con 3 atomi di cloro o di bromo? Altrettanto si può dire della forza che porta il bromo a combinarsi coll'etere per formare il composto cristallino segnalato da Schützenberger. Noi pensiamo ch'essa risieda negli atomi stessi e la prima idea che si presenta consiste nell'attribuire, nei composti del fosforo di cui è parola, al fosforo che può conservare nel cloruro o nel bromuro $Ph X^5$, un residuo di energia, capace di fissare nuovi atomi e di sviluppare, mi si permetta l'espressione, delle atomicità supplementari. Ma se si considera d'altra parte che i composti scoperti da Prinvault contengono nello stesso tempo del fosforo, del cloro e del bromo, non sembra improbabile che l'intervento di un terzo elemento sia necessario per conservare l'equilibrio in queste molecole complesse e poco stabili. Una delle ipotesi che si può invocare, per far rientrare questi fatti nella teoria dell'atomicità, consiste dunque nell'attribuire al bromo ed all'iodio delle atomicità supplementari che si sviluppano, in qualche modo, per unire tutti gli atomi nei composti di cui si tratta [1].

[1] Così si potrebbe rappresentare colle formole seguenti, la costituzione dei composti $PhCl^6I$ e $PhCl^3Br^4$.

$$Ph \begin{cases} Cl^4 \\ \overset{'''}{I} = Cl^2 \end{cases}$$

In quest'ordine di idee ci rimane a considerare due serie di fatti importanti, cioè: l'esistenza dei sali solubili e quella dei composti contenenti acqua di cristallizzazione. Si possono farli rientrare nella teoria dell'atomicità secondo i principi esposti per le combinazioni « molecolari » del fosforo? Ciò non è impossibile. Prendiamo dapprima, per esempio, il cloruro doppio di platino e di potassio. Il clo-

$$\overset{v}{\mathrm{Ph}} \begin{cases} \overset{'''}{\mathrm{Br}} = \mathrm{Br}^2 \\ \mathrm{Br} \\ \mathrm{Cl}^3 \end{cases}$$

Le formole analoghe all'ultima ove figurano parecchi atomi di bromo trivalente, spiegherebbero la costituzione del composto, $PhCl^3Br^4$. Queste formole sembreranno ad alcuni improbabili: io le dò come mere ipotesi; ma io chiedo il permesso di fare osservare che là si tratta di composti solidi, poco stabili, di cristalli, e che la forza che agisce per la formazione di quest'ultimi, è forse in giuoco in queste aggregazioni di atomi ($-I=Cl^2, -\overset{'''}{Br}=Br^2$). So che ci troviamo sopra un terreno sparso di ipotesi. D'altra parte, concedo che formole di questo genere sono facili a costruirsi, e che la nozione dell'atomicità, in tal modo estesa alle combinazioni molecolari, è molto elastica. Si potrebbe esigere di vantaggio. I fatti che discutiamo in questo momento dovrebbero derivarne come conseguenze necessarie, come la costituzione delle combinazioni del carbonio e l'interpretazione dei loro numerosi isomeri scaturiscono come una necessaria conseguenza dalla nozione del carbonio quadrivalente. Bisogna confessare che non è così nel caso presente. Io diedi nullameno le formole precedenti, perchè mi è sembrato che l'idea che consiste nel far risalire agli stessi atomi tutte le manifestazioni della forza chimica, merita attenzione. È un indice posto nell'aspettativa che si scopra un'ipotesi più generale che permetta la ragionata coordinazione e la rappresentazione esatta di tutte le forze che sono in azione nell'intimità della materia, energia chimica, atomicità, coesione, forza di cristallizzazione, forza di dissoluzione.

ruro di $PtCl^4$ segna il limite di saturazione del platino pel cloro: il platino vi è quadrivalente. Ma si può ammettere ch'esso non sia saturo. Se 1 atomo di platino non può unirsi con 6 atomi di cloro (come fa l'osmio in $OsCl^6$), esso può unirsi con 5 atomi di cloro e con 1 di potassio e formare il cloruro doppio

$$\begin{matrix} & & & Cl \\ Cl \diagdown & \overset{VI}{Pt} & \diagup & Cl \\ K \diagup & & \diagdown & Cl \\ & & & Cl \end{matrix}$$

dove gode ufficio di elemento esatomico o esavalente. Là, non v'ha nessuna difficoltà e noi constatiamo un fatto analogo a quello che abbiamo notato per l'ammoniaca ed altri composti, cioè: che un atomo di azoto non può unirsi con 5 atomi d'idrogeno, ma si unisce con 4 atomi d'idrogeno e con 1 atomo di cloro. Le considerazioni che abbiamo presentate sull'equilibrio molecolare nel sale ammoniaco, sono applicabili anche in questo caso.

I sali doppi contengono ordinariamente uno o più metalli poliatomici: in ogni caso, essi contengono degli elementi che sono o possono diventare poliatomici e scambiare in questo modo delle atomicità supplementari con elementi simili di una seconda molecola salina. (Vedi la nota 1 nelle aggiunte).

Quanto all'acqua di cristallizzazione, si potrebbe ammettere, con Friedel, ch'essa si fissi sui sali per mezzo delle atomicità supplementari dell'ossigeno che tende a diventare quadrivalente. Ma noi emettiamo questa ipotesi, i cui particolari si troveranno nella nota 2 delle aggiunte, con riserva e ci limitiamo ad alcune brevi osservazioni sopra

questo fenomeno dell'acqua di cristallizzazione che trovasi al limite delle azioni fisiche e delle azioni chimiche.

Noi abbiamo precedentemente ammesso che, quando il cloruro di calcio si discioglie nell'acqua, si forma una combinazione chimica propriamente detta. Questo sale si unisce, infatti, coll'acqua con sviluppo di calore, *rimanendo*, la combinazione, *disciolta*, nell'acqua. Si è quello un fenomeno chimico: esso è indipendente dal fatto fisico della cristallizzazione e del cambiamento di stato. È noto, infatti, per le ingegnose esperienze di Rüdorff [1] e di Coppet [2] sulla congelazione delle soluzioni sature, che la combinazione coll'acqua di cristallizzazione, sorpassante in certo qual modo lo stato solido, persiste nella soluzione. Ma indipendentemente da questo fenomeno fisico, che d'altronde obbedisce come tutti gli altri alla legge delle proporzioni definite, può esservi un'altra cosa, cioè: l'intervento di una condizione fisica, un cambiamento di stato, la cristallizzazione.

La forma cristallina è certamente legata alla struttura atomica, e dobbiamo ricordare a questo proposito gli ingegnosi lavori di Gaudin [3], ma perchè alcune molecole chimiche possano assumere certe forme cristalline, si com-

[1] *Ann. de Poggendorff*, t. 114, p. 63, 1861; t. 116, p. 55, 1862; t. 149.

[2] *Ann. de Chimie et de Physique*, t. 23, p. 366, 1871; t. 25, pag. 502 e t. 26, p. 98, 1872.

[3] Questi lavori sarebbero stati presi in maggiore considerazione ed avrebbero portato maggiori frutti, se Gaudin, invece di preoccuparsi esclusivamente dell'idea di simmetria nelle molecole, si fosse maggiormente appoggiato sopra considerazioni di ordine chimico, come lo fece così felicemente e da molto tempo in occasione della costituzione molecolare del cloruro di silicio e della silice.

prende benissimo ch'esse abbiano bisogno di aggregare altre molecole, per esempio dell'acqua o dell'alcool o dell'etere. E questa aggregazione di molecole deve farsi in proporzioni definite, non comportando la struttura fisica dei cristalli che l'intervento di un numero determinato di molecole. Si è l'idea che Berthollet aveva applicata alle combinazioni in generale. Le proporzioni fisse, egli diceva, sono determinate dalle condizioni fisiche d'insolubilità, di cambiamento di stato, di cristallizzazione. Le proporzioni fisse, diciamo noi, in queste aggregazioni di molecole, che costituiscono i cristalli, sono comandate dalle condizioni fisiche e dalle necessità geometriche della cristallizzazione. I fenomeni che danno origine a queste aggregazioni molecolari, sono dunque ad un tempo d'ordine fisico e d'ordine chimico, e sono come la continuazione dei fenomeni chimici propriamente detti.

V.

I precedenti particolari fissano il significato che noi ammettiamo alla nozione dell'atomicità. Il nostro quadro sarebbe incompleto se noi non aggiungessimo che, per gli elementi, i cambiamenti nella capacità di saturazione, cioè la progressione dell'atomicità, hanno luogo più spesso dietro due diversi modi, sia secondo la serie dei numeri pari, sia secondo la serie dei numeri impari. Senza enumerare tutti i corpi semplici, citeremo a questo proposito gli esempi più salienti.

ELEMENTI DI ATOMICITÀ PARI.

La progressione delle atomicità ha luogo per numeri pari presso gli elementi appartenenti ai gruppi seguenti:

Gruppo	Elementi
1° Gruppo dell'ossigeno.	L'ossigeno è bivalente. Lo solfo, il selenio, il tellurio, sono bivalenti, quadrivalenti, esavalenti.
2° Gruppo del carbonio.	Il carbonio, il silicio, il titanio, il zirconio, lo stagno, sono quadrivalenti, o bivalenti e quadrivalenti.
3° Gruppo dei metalli di atomicità pari.	Calcio, magnesio, zinco, ferro, manganese: bivalenti, quadrivalenti Cromo, molibdeno, tungsteno: bivalenti, quadrivalenti, esavalenti. Platino, palladio, ecc.: bivalenti, quadrivalenti, esavalenti, ottovalenti.

ELEMENTI DI ATOMICITÀ IMPARI.

La progressione delle atomicità ha luogo per numeri impari presso gli elementi appartenenti ai gruppi seguenti:

Gruppo	Elementi
1° Gruppo dell'idrogeno.	Idrogeno, metalli alcalini, argento, oro, tallio: univalenti, trivalenti.
2° Gruppo del cloro.	Cloro, bromo, iodio: univalenti, trivalenti, pentavalenti, settevalenti. Boro: trivalente.
3° Gruppo dell'azoto.	Azoto, fosforo, arsenico: trivalenti, pentavalenti. Vanadio, antimonio, bismuto niobio, tantalio: trivalenti, pentavalenti.

Questa distinzione tra gli elementi di atomicità pari e gli elementi di atomicità impari non è senza importanza, almeno per alcuni. Perchè, fra tante combinazioni di carbonio e d'idrogeno, non se ne conosce una che contenga un nu-

mero impari di atomi d'idrogeno? Si è perchè il carbonio è di atomicità pari e la valenza de' suoi atomi nelle combinazioni, è espressa dai numeri 2 e 4, mai dai numeri 1 e 3. Così è per il carbonio e senza dubbio per altri elementi, ma bisogna aggiungere che questa regola soffre delle eccezioni.

L'azoto, univalente nel protossido $\begin{matrix}Az\\Az\end{matrix}\!\!>O$, è bivalente nel biossido AzO.

Il cloro, quadrivalente nel perossido ClO^2, è quintivalente nell'acido clorico $ClO^2(OH)$.

Il manganese, bivalente nel $MnCl^2$ e nel MnO, esavalente nel manganato di potassio $MnO^2(OK)^2$ è settevalente nel permanganato $MnO^3(OK)$.

Il tungsteno, quintivalente nel pentacloruro WCl^5, è esavalente nell'esacloruro WCl^6.

L'uranio, bivalente nel dicloruro UCl^2, è trivalente nel cloruro di uranilo UOCl, quintivalente nel pentacloruro UCl^5.

Il vanadio, trivalente nel tricloruro $VaCl^3$, è quadrivalente nel dicloruro di vanadilo $VaOCl^2$, e quintivalente nel tricloruro di vanadilo $VaOCl^3$.

La considerazione colla quale noi terminiamo questo capitolo, cioè la progressione delle atomicità, ci riconduce al punto di partenza di tutti questi sviluppi, cioè: le proporzioni multiple. Essi servono di base alle considerazioni sull'atomicità e sono gli stessi fatti che avevano già guidato Dalton nell'enunciato della sua legge, che oggigiorno ci conducono ad ammettere per gli elementi dei valori di combinazione diversi secondo la forma dei composti che li contengono. La nozione dell'atomicità scaturisce dunque dalla diretta interpretazione dei fatti. Essa riposa sopra

quale la chimica è entrata recentemente, e quanto rapidi furono i progressi compiuti in questa direzione da una ventina d'anni! quante oscurità dissipate in quell'arduo problema dell'intima struttura delle molecole chimiche, problema che Gerhardt aveva dichiarato intangibile! infine, qual luce sparsa sulla questione dell'isomeria, che ha acquistata così grande importanza nella chimica! Conchiuderemo mostrando la verità di tutto ciò.

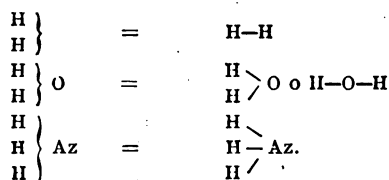
I tipi di Gerhardt esprimevano diverse forme di combinazione (pagina 195): il tipo acido cloridrico rappresentava la combinazione di due elementi univalenti; il tipo acqua, l'unione di un atomo bivalente con due atomi univalenti; il tipo ammoniaca, la combinazione di un atomo trivalente con tre atomi univalenti. Questi tipi non erano dunque scelti a caso; un' idea profonda serviva di base a questo concetto che non invecchiò se non nella forma, ma che era esatto: essa pose in evidenza per la prima volta le differenze tra la capacità di combinazione degli elementi. Qual'è la ragione d'essere del tipo acqua? è la capacità di combinazione dell'ossigeno, che richiede per saturarsi due elementi univalenti, mentre il cloro non ne esige che uno. Un solo atomo d'ossigeno può dunque fissare non soltanto due atomi univalenti, ma altresì dei gruppi di atomi ai quali manca, per essere saturati, un atomo univalente e la cui capacità di combinazione è rappresentata da quella di quest'atomo univalente. Il numero di queste combinazioni nelle quali un solo atomo di ossigeno fissa due atomi o residui univalenti, e serve in qualche modo di legame fra loro, è assai considerevole: donde la ricchezza del tipo acqua. Le stesse considerazioni s'applicano al tipo ammoniaca, ed è inutile che vi ci fermiamo. Facciamo osservare soltanto che le paren-

tesi di cui si serviva Gerhardt, ed il cui uso è ancora molto sparso, indicano che parecchi elementi o residui sono uniti collettivamente con un altro elemento, unione o legame che si esprime più chiaramente oggidi con delle lineette che segnano gli scambi d'unità di saturazione. I simboli seguenti sono dunque equivalenti:

Formole tipiche.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad = \quad H{-}H$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad = \quad \begin{matrix}H\diagdown\\H\diagup\end{matrix}O \text{ o } H{-}O{-}H$$

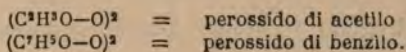
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \quad = \quad \begin{matrix}H\diagdown\\H-\\H\diagup\end{matrix}Az.$$

Ma torniamo ai residui o radicali che abbiamo testè menzionati. Abbiamo fatto osservare che il loro valore di sostituzione o di combinazione è in rapporto collo stato di saturazione degli atomi.

Così i radicali formati di carbonio e di idrogeno derivano da idrocarburi saturi, per la perdita di 1, 2, 3, 4 atomi di idrogeno, e noi vedemmo come la teoria dell'atomicità rende conto dello stato di saturazione degli idrocarburi della serie $C^n H^{2n+2}$ (pagina 197). Si possono estendere queste considerazioni a tutti i composti della chimica. Le loro molecole potranno considerarsi come sature quando le capacità di combinazione dei loro rispettivi atomi si troveranno esaurite. Tali molecole non potranno più crescere per fissazione diretta degli atomi: esse non possono modificarsi che per sostituzione. Ma quando si levano loro degli atomi o dei gruppi di atomi rappresentanti una, due, tre, quattro valenze od unità di saturazione, i residui acquistano una capacità di combinazione od un valore di sostituzione

corrispondente alla perdita ch'essi hanno subita: diventano, secondo questa perdita, radicali univalenti, bivalenti, trivalenti, quadrivalenti. Eccone degli esempi:

Molecole sature.		Radicali monoatomici o univalenti.
Acqua H^2O	— H	= $(OH)'$ ossidrilo.
Ammoniaca H^3Az	— H	= $(AzH^2)'$ amidogeno.
Metano CH^4	— H	= $(CH^3)'$ metilo.
Acido cianidrico HAzC	— H	= $(CAz)'$ cianogeno.
Etano C^2H^6	— H	= $(C^2H^5)'$ etilo.
Benzina C^6H^6	— H	= $(C^6H^5)'$ fenilo.
Alcool C^2H^5-OH	— H	= $(C^2H^5O)'$ ossetilo.
Alcool C^2H^5-OH	— H	= $(C^2H^4\text{-}OH)'$ idrossetileno.
Acido acetico C^2H^3O-OH	— H	= $(C^2H^3O\text{-}O)'$ ossacetilo.
Bromuro di etileno $C^2H^4Br^2$	— Br	= $(C^2H^4Br)'$ brometilo.
Cloruro di antimonilo SbOCl	— Cl	= $(SbO)'$ antimonilo.
Cloruro di uranilo UrOCl	— Cl	= $(UrO)'$ uranilo.
Acido acetico C^2H^3O-OH	— (OH)	= $(C^2H^3O)'$ acetilo.
Acido benzoico C^7H^5O-OH	— (OH)'	= $(C^7H^5O)'$ benzilo.
Acido azotico AzO^2-OH	— (OH)'	= $(AzO^2)'$ azotilo.
Acido azotoso AzO-OH	— (OH)'	= $(AzO)'$ nitrosilo.
Acido glicolico $C^2H^2(OH)'O$-OH	— (OH)'	= $(C^2H^2O\text{-}OH)'$ 1° radicale univalente dell'acido glicolico.
Acido glicolico $C^2H^2(OH)'O$-OH	— OH	= $(C^2H^2O\text{-}OH)'O)'$ 2° radicale univalente dell'acido glicolico.
Acido borico BO-OH	— OH'	= $(BO)'$ borilo.
Molecole sature.		**Radicali diatomici o bivalenti.**
Ammoniaca AzH^3	— H^2	= $(AzH)''$ imidogeno.
Etano C^2H^6	— H^2	= $(C^2H^4)''$ etileno.
Bromuro di etileno $C^2H^4Br^2$	— Br^2	= $(C^2H^4)''$ etileno.
Acido carbonico CO^2	— O''	= $(CO)''$ carbonilo (ossido di carbonio).
Cloruro di carbonilo $COCl^2$	— Cl^2	= $(CO)''$ carbonilo (ossido di carbonio).
Benzina C^6H^6	— H^2	= $(C^6H^4)''$ fenileno.
Acido solforico $SO^2(OH)^2$	— 2(OH)'	= $(SO^2)''$ solforilo.
Acido ossalico $C^2O^2(OH)^2$	— 2(OH)'	= $(C^2O^2)''$ ossalilo.
Acido succinico $C^4H^4O^2(OH)^2$	— 2(OH)'	= $(C^4H^4O^2)''$ succinilo.
Acido glicolico $C^2H^2(OH)O$-OH	— 2(OH)'	= $(C^2H^2O)''$ radic. bivalente dell'acido glicolico (glicolilo).
Acido malico $C^4H^6O^4$	— H^2	= $(C^4H^4O^4)''$ acidi fumarico e maleico.
Acido propilico C^3H^8O	— H^2	= $(C^3H^6O)''$ alcool allilico.
Molecole sature.		**Radicali triatomici o trivalenti.**
Propano C^3H^8	— H^3	= $(C^3H^5)'''$ glicerilo.
Cloruro di fosforilo $PhOCl^3$	— Cl^3	= $(PhO)'''$ fosforilo.
Molecole sature.		**Radicali tetratomici o quadrivalenti.**
Etano C^2H^6	— H^4	= C^2H^2 acetileno.
Propano C^3H^8	— H^4	= C^3H^4 allileno.
Tetrano C^4H^{10}	— H^4	= C^4H^6 crotonileni.

Tra i radicali generati a quel modo, gli uni possono esistere allo stato libero; altri non sarebbero isolabili; questi si combinano fra loro allo stato nascente e raddoppiano la loro molecola. I radicali monoatomici che noi abbiamo precedentemente segnalati, rientrano tutti in quest'ultima categoria; nessuno di essi è conosciuto allo stato libero. L'ossidrilo OH non esiste; combinato con sè stesso, costituisce il perossido d'idrogeno $H^2O^2 = HO - OH$. Non si è ancora riuscito ad isolare l'amidogeno doppio $Az^2H^4 = H^2Az - AzH^2$, ma si conoscono dei derivati sostituiti di questo corpo. Tutti sanno che il cianogeno libero contiene $C^2Az^2 = AzC - CAz =$ 2 volumi. Quanto al metilo, nel momento in cui lo si separa dall'iodio, per esempio, nell'ioduro di metilo, esso raddoppia la sua molecola per formare il metilo libero o etano, $C^2H^6 = H^3C - CH^3 =$ 2 volumi. Lo stesso succede per l'etilo, il fenilo, ed in generale per tutti i radicali di alcool monoatomici saturi. I radicali d'acidi monobasici, come l'acetilo, il benzilo, non esistono nè allo stato di libertà, nè allo stato di combinazione doppia. In quella vece, Brodie ha descritto sotto il nome di perossido d'acetilo e di benzilo, dei composti che possono riguardarsi come risultanti dall'unione di due molecole di ossacetilo o di ossibenzilo:

$(C^2H^3O-O)^2$ = perossido di acetilo
$(C^7H^5O-O)^2$ = perossido di benzilo.

Per ciò che riguarda i radicali diatomici, constatiamo l'esistenza di un grande numero di essi allo stato di libertà. Così è dell'etilene e de' suoi omologhi, del fenileno, dell'ossido di carbonio o carbonilo, del gas solforoso o solforilo, del perossido di azoto o azotilo, del biossido di azoto o ni-

trosilo. Similmente, i radicali tetratomici, acetileno, allileno, crotonileno, sono conosciuti allo stato libero. Si osserverà che tutti questi corpi si comportano veramente come radicali nel significato che un tempo si applicava a questa parola. Non è forse noto ch'essi sono capaci di unirsi direttamente con dei corpi semplici, come il cloro? I cloruri di etileno, di carbonilo, di solforilo, di acetileno, si formano per la diretta unione del cloro coi radicali isolati, come i cloruri metallici si formano per la diretta unione del cloro con un metallo. E l'etileno fissa due atomi di cloro perchè gli mancano due atomi d'idrogeno per essere saturo. Rispetto ai radicali ossigenati, carbonilo e solforilo, essi possono fissare non soltanto 2 atomi di cloro, ma ancora un atomo di ossigeno per formare le anidridi carbonica CO^2 e solforica SO^3. Tuttociò è troppo noto e troppo semplice perchè siavi bisogno d'insistere. Soltanto aggiungiamo che i radicali triatomici contenenti carbonio, come il glicerilo (C^3H^5), non esistono come tali allo stato libero. L'allilo libero o diallilo $(C^3H^5)^2$ ha raddoppiato la sua molecola.

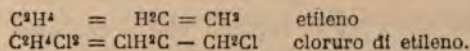
Mostreremo ora come la teoria spiega i fatti suesposti: Il carbonio di atomicità pari, è unito in tutte le sue combinazioni, con un numero di elementi rappresentante una somma pari di unità di saturazione. Ecco perchè i gruppi CH^3 e CAZ non esistono isolatamente. In questi gruppi i tre atomi d'idrogeno e l'atomo d'azoto rappresentano un numero impari di unità di saturazione. A ciascuno di essi manca un atomo d'idrogeno per formare le combinazioni sature CH^4, CAzH: il loro valore di combinazione o di sostituzione equivale quindi a quello di un atomo d'idrogeno, e là dove manca un atomo d'idrogeno, essi possono supplirvi. Possono altresì, unendosi tra loro, completare ciò

che manca a ciascuno di essi: ed è in questo modo che si formano i composti H^3C-CH^3, metilo libero, AzC-CAz, cianogeno libero, H^3C-CAz, cianuro di metilo. Ma, cosa importante a notarsi, la combinazione di questi gruppi fra loro, si compie mediante gli atomi di carbonio. Sono essi che non sono punto saturati nelle loro affinità, essi che si portano l'uno sull'altro per soddisfarle. In ciò sta il punto essenziale e nuovo. Si riportano agli stessi atomi le proprietà dei radicali. Un tempo questi ultimi erano considerati in blocco. Al radicale considerato come un tutto, attribuivasi il potere di combinarsi o di sostituirsi a corpi semplici. Quello era il punto di vista fondamentale della teoria dei tipi di Gerhardt. Oggigiorno si va più oltre. Per scoprire e definire le proprietà dei radicali si risale agli atomi di cui si compongono, e si sostituisce in questo modo una ipotesi generale ad una teoria particolare: l'atomicità dei radicali è subordinata all'atomicità degli elementi. Così, il metilo ed il cianogeno sono radicali monoatomici ed univalenti, perchè contengono l'elemento quadrivalente carbonio non saturo. E lo stesso è dei radicali di atomicità superiore. Perchè l'ossido di carbonio funziona come un radicale diatomico? perchè il carbonio ch'esso contiene non è saturo. Perchè lo stesso etileno C^2H^4 può fissare due atomi di cloro o di bromo, funzionando così da radicale diatomico? per la ragione che ciascuno dei due atomi di carbonio ch'esso contiene trovasi nello stato di non saturazione: ciascuno di essi, in questa maniera, può quindi fissare direttamente altri atomi, e ciò senza rompere il legame che si è stabilito tra i due atomi di carbonio a contatto.

Precisiamo le cose: tutto ci porta ad ammettere che nel-

l'etileno C^2H^4, i due atomi di carbonio attraggono ciascuno due atomi di idrogeno, e che questi due atomi di carbonio entrambi quadrivalenti non possono soddisfare la capacità di combinazione che in quelli risiede, se non scambiando mutuamente *due* unità di saturazione, dopo di avere ciascuno fissato *due* atomi d'idrogeno. In questo modo si è portati a considerare l'etileno, e conseguentemente gli idrocarburi analoghi, come contenenti due atomi di carbonio uniti da un doppio legame, cioè da un doppio scambio di unità di saturazione, e si è quello il senso che si deve attribuire alla formola $H^2C{=}CH^2{=}C^2H^4$ colla quale molti chimici rappresentano la costituzione dell'etileno. Ma ci si può chiedere se quella non è una mera finzione e se non sarebbe più semplice l'ammettere che nell'eritrilo il carbonio goda l'ufficio di elemento trivalente $H^2C{-}CH^2$, essendo i due atomi di carbonio legati da un solo scambio di atomicità. No, ciò non è una finzione, bensì è conforme ai fatti, perchè non si deve dimenticare che tutti i carburi d'idrogeno conosciuti, contengono un numero pari di atomi d'idrogeno. Così non sarebbe se il carbonio potesse funzionare da elemento trivalente o triatomico; in questo caso il metilo CH^3 e l'etilo C^2H^5 dovrebbero esistere allo stato libero. Bisogna quindi dire, stringendo dappresso l'esperienza, che nelle combinazioni del carbonio coll'idrogeno, il carbonio non è mai bivalente come lo è nell'ossido di carbonio: il metileno CH^2 non esiste; esso non è mai trivalente: il metilo CH^3 e l'etilo C^2H^5 non esistono. Esso è dunque quadrivalente o tetratomico, e si è portati così ad ammettere che gli atomi di carbonio hanno la facoltà di scambiare fra loro più unità di saturazione. Ma la combinazione costituitasi in tal modo, è in uno stato di equilibrio instabile,

che viene distrutto dall'intervento del cloro. Questi può fissarsi direttamente sulle molecole cosi formate, in modo da distruggere questo doppio legame e dar luogo a delle molecole veramente sature. È vero che l'affinità del carbonio per il carbonio è forte; ma quando due atomi di questo corpo semplice hanno scambiato due unità di saturazione, quest'affinità non prevale, per ciò che riguarda il secondo legame, contro quella del cloro che tende a fissarsi sopra ciascuno dei gruppi CH^2. Questo modo di vedere è espresso dalle formole seguenti:

$C^2H^4 = H^2C = CH^2$ etileno
$C^2H^4Cl^2 = ClH^2C - CH^2Cl$ cloruro di etileno.

L'etileno ed i radicali analoghi hanno dunque il potere di fissare direttamente del cloro od altri elementi per la ragione ch'essi contengono degli atomi di carbonio la cui capacità di combinazione non è esaurita; essendosi esercitata due volte fra atomi di carbonio, essa può manifestarsi a riguardo degli atomi del cloro. Ognuno di questi si fissa sopra un atomo di carbonio nel gas oleofacente, sebbene si rifiutino di unirsi direttamente col carbonio libero: le affinità di questo elemento sono, infatti, assai differenti secondo che lo si considera allo stato di corpo semplice compatto e condensato C^n, o allo stato di combinazione coll'idrogeno e sotto forma gasosa [1].

[1] Degna di rimarco si è la circostanza che il cloro od il bromo che non si uniscono direttamente al carbonio libero, come fa l'ossigeno, possono fissarsi direttamente sui carburi d'idrogeno non saturi, il che non fa l'ossigeno. Noi diremo quindi che il cloro è attratto, non dal carbonio, ma dall'intiero gruppo etileno, funzionante come radicale,

II.

Le precedenti considerazioni sui radicali idrocarbonati si applicano a tutti i composti capaci di fissare direttamente degli elementi, composti che, per siffatta proprietà, si accostano ai radicali. Questi elementi sono attratti dall'uno o dall'altro degli atomi non saturi che il composto in questione racchiude. Eccone degli esempi:

L'ossido di carbonio può fissare direttamente dell'ossigeno o del cloro per la ragione che il carbonio bivalente ch'esso contiene, non è saturo. Nel cloruro di carbonio e nel gas carbonico, il carbonio divenne quadrivalente. Come l'ossido di carbonio, il gas solforoso, può fissare dell'ossigeno o del cloro, ed è lo solfo che attrae questi elementi.

come era inteso una volta. Ciò ammettendo, equivarrebbe fare un passo indietro. Secondo me, è il carbonio non saturo quello che attrae od ammette il cloro: l'attrae per la ragione che esso è impegnato in una combinazione *gasosa* coll'idrogeno; l'ammette per la ragione che vi sono due posti vacante nel sistema. L'idrocarburo saturo della serie C^2H^6 attrae similmente il cloro, ma siccome non v'ha più posto nel sistema, egli non l'ammette se non alla condizione che due atomi d'idrogeno siano espulsi. Gli atomi d'idrogeno sembrano adunque esercitare un'influenza sulla proprietà che possiede il carbonio di fissare del cloro, cioè di ammettere questo elemento nella sua sfera d'azione. Una tale influenza si esercita in altri casi e per altri elementi. L'etileno che fissa del cloro, è incapace di fissare direttamente dell'ossigeno, ma l'etileno bibromato $C^2H^2Br^2$ può fissarlo, secondo Demole, per formare il composto $C^2H^2BrO-Br$ (bromuro d'acetilo bromato). In questo caso, come nel primo, le affinità del carbonio sono state modificate dall'intervento di altri elementi, l'idrogeno od il bromo.

Nel cloruro di solforilo e nell'acido solforico anidro lo solfo è diventato esavalente [1].

Il protocloruro di fosforo, fissando direttamente due atomi di cloro, si comporta, sotto certi riguardi, come un radicale, ed esso deve questa proprietà al fosforo non saturo che contiene. Qui la differenza dei due modi di vedere su quello di funzionamento dei radicali, si manifesta nella maniera più evidente. Per lo passato si diceva: il percloruro di fosforo dev'essere considerato come una combinazione di protocloruro di fosforo col cloro; il protocloruro vi esiste come un tutto, come un radicale dotato, come tale, di un potere di combinazione. Noi diciamo: il protocloruro può fissare del cloro per la ragione che il fosforo ch'esso contiene non è saturo; nel percloruro, il fosforo è unito direttamente coi 5 atomi di cloro e quando il protocloruro di fosforo fissa due atomi di cloro, questi sono attratti dall'atomo di fosforo non saturo.

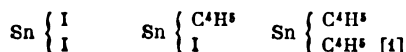
L'idrogeno fosforato fissando dell'acido iodidrico, e l'ammoniaca unendosi direttamente coll'acido cloridrico, funzionano parimenti quali radicali e devono questa proprietà all'atomo di fosforo o all'atomo di azoto ch'essi contengono

[1] Il gas solforoso essendo $\overset{IV}{S}O^2$, il cloruro di solforilo è $\frac{Cl}{Cl}\!>\!\overset{VI}{S}\!\ll\!\frac{O}{O}$ e l'acido solforico $\frac{HO}{HO}\!>\!\overset{VI}{S}\!\ll\!\frac{O}{O}$.

La formola $\overset{II}{S}\!<\!\frac{OCl}{OCl}$ che si potrebbe attribuire al cloruro di solforilo non ci sembra probabile, per la ragione che l'ossigeno non possiede tendenza veruna a fissarsi sul cloro e che le proprietà del cloruro di solforilo non sono quelle di un corpo che racchiuderebbe dei residui ipocloroso OCl e che sarebbe detonante. Aggiungiamo che il selenio ed il tellurio sono manifestamente quadrivalenti nei tetracloruri ed esavalenti nelle anidridi e negli acidi selenici e tellurici.

e che tendono entrambi a saturarsi di vantaggio: nell'iodidrato d'idrogeno fosforato (ioduro di fosfonio), come nel cloridrato di ammoniaca (cloruro di ammonio) essi divennero quintivalenti o pentatomici.

Nei radicali organo-metallici propriamente detti, si constatano delle proprietà dello stesso ordine e si interpretano allo stesso modo. E bisogna dire che queste nozioni sulla capacità di saturazione degli elementi, capacità variabile secondo le combinazioni in cui sono impegnati, scaturiscono nel modo più chiaro dai lavori intrapresi or sono quasi 20 anni sulla classe di composti di cui è parola. Ricordiamo qui le classiche scoperte di Frankland, Baeyer, Cahours e le vedute ingegnose ch'essi hanno introdotti nella scienza. Quando Frankland paragonava, gli uni gli altri, il perioduro di stagno, l'ioduro di stannetilo e lo stannetilo, esprimendo la composizione di questi corpi colle formole

$$Sn\begin{cases} I \\ I \end{cases} \qquad Sn\begin{cases} C^4H^5 \\ I \end{cases} \qquad Sn\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{cases}$$ [1]

non ha egli indicato con questa notazione, che in questi tre corpi, l'iodio e l'etilo sono combinati allo stesso titolo collo stagno e che lo stannetilo SnC^4H^5 gode ufficio di radicale solo perchè lo stagno ch'esso contiene, tende a passare allo stato in cui è nel perioduro? L'etiluro di stagno SnEt è radicale per lo stesso titolo del protoioduro di stagno e ciò che attrae l'iodio nei due, non è il radicale considerato nel suo insieme, bensì lo stesso stagno.

E quando Cahours formolava magistralmente la teoria della saturazione nei composti organometallici dello sta-

[1] Queste formole sono scritte nell'antica notazione: C = 6, Sn = 59.

gno, si è allo stagno stesso ch'egli rapportava il potere di attrarre indifferentemente del cloro, del metilo o dell'etilo per arrivare ad un equilibrio stabile, per modo che la composizione generale di tutte queste combinazioni sature fosse espressa dalla formola:

$$SnX^4 \ [1]$$

In queste combinazioni lo stagno si trova quindi in uno stato differente da quello in cui esso è nei composti stannosi SnX^2 [2]; là esso può attrarre degli elementi o dei gruppi rappresentanti un valore di combinazione X^2: ne è incapace nelle sue combinazioni sature.

Le stesse osservazioni si applicano all'arsenico nei composti metilati. Essi appartengono ai due tipi AsX^5 e AsX^3: ora Baeyer ha stabilito fino dal 1858 che nei composti appartenenti all'una od all'altra serie, l'arsenico è unito allo stesso titolo a del metilo ed a del cloro.

[1] Cahours scriveva Sn^2X^4; $Sn = 59$. Col peso atomico dello stagno, $Sn = 118$, questa espressione diventa SnX^4, ed i composti saturi dello stagno, assumono, conseguentemente, le formole seguenti:

$SnCl^4$ = 2 vol. tetracloruro di stagno.
$SnEt^4$ = 2 vol. tetraetiluro di stagno.
$SnMe^4$ = 2 vol. tetrametiluro di stagno.
$SnEt^2Me^2$ = 2 vol. dietilo-dimetiluro di stagno.
$SnEtMe^3$ = 2 vol. etilo-trimetiluro di stagno.
$SnEt^3Me$ = 2 vol. trietilo-metiluro di stagno.
$SnEt^3Cl$ = 2 vol. cloro-trietiluro di stagno (cloruro di sesquistannetilo).
$SnEt^3I$ = 2 vol. iodo-trietiluro di stagno (ioduro di sesquistannetilo).
$SnMe^2I^2$ = 2 vol. diiodo-dimetiluro di stagno (diioduro di distannometilo).

[2] O n SnX^2

TIPO AsX^5.	TIPO AsX^3.
$AsMe^4Cl$ cloruro di tetrametilarsonio.	$AsMe^3$ trimetilarsina.
$AsMe^3Cl^2$ dicloruro di trimetilarsina.	$AsMe^2Cl$ monocloruro di dimetilarsina.
$AsMe^2Cl^3$ tricloruro di dimetilarsina.	$AsMeCl^2$ dicloruro di monometilarsina.
$AsMeCl^4$ tetracloruro di monometilarsina.	$AsCl^3$ tricloruro d'arsenico.

Baeyer ha constatato che i composti metilati appartenenti al tipo AsX^3 possono fissare direttamente Cl^2 e godono ufficio di radicali. Noi diciamo che ciò avviene per la ragione che l'arsenico, trivalente in questi composti, tende a diventare quintivalente in quelli dove esso è saturo. E questo esempio mostra chiaramente che i limiti della saturazione sono variabili per ciascun elemento e subordinati alla natura dei corpi semplici o dei gruppi coi quali questo elemento si combina. L'arsenico è saturo di cloro nel tricloruro, com'è saturo d'idrogeno nel triidruro. Non è più saturo nei composti metilati che corrispondono al tricloruro. I composti $AsMeCl^2$, $AsMe^2Cl$, $AsMe^3$ possono fissare direttamente Cl^2.

È d'uopo aggiungere altri esempi a quelli che abbiamo citati? Nol crediamo. Noi abbiamo messo in rilievo ed in evidenza il punto fondamentale che volemmo svolgere, cioè che le proprietà dei radicali capaci di fissare altri elementi, alla maniera dei corpi semplici, devono essere riferite alle proprietà degli atomi che questi radicali contengono.

Lo stesso modo di vedere dev'essere esteso ai resti, o residui di atomicità diversa, che non possono essere isolati come tali, ma che la teoria dei radicali e dei tipi ne

ammetteva l'individuale esistenza nei composti organici ed in un gran numero di composti minerali. Il metilo CH^3, l'etilo C^2H^5, l'acetilo C^2H^3O, il glicerilo C^3H^5 (allilo) e tanti altri radicali analoghi non esistono: quando si tenta di porli in libertá, essi si distruggono o si combinano con sè stessi, raddoppiando la loro molecola. La ragione si è, che questi radicali contengono del carbonio che è sempre di atomicità pari: uno dei loro atomi di carbonio essendo combinato con una somma di elementi rappresentanti un numero impari di unità di saturazione, tende a completare questa saturazione. Cosi CH^3 si unisce con H o con Cl, o con OH o con AzH^2 o con CH^3 per formare i seguenti composti saturi:

CH^3H	gas delle paludi.
CH^3Cl	cloruro di metilo.
$CH^3(OH)'$	idrato di metilo.
$CH^3(AzH^2)'$	metilamina.
$CH^3(CH^3)$	metilo libero o etano.

Nel gas delle paludi i 4 atomi d'idrogeno sono uniti col carbonio allo stesso titolo, e se si designa questo corpo sotto il nome di idruro di metilo CH^3H, si è unicamente per indicare che uno di questi atomi d'idrogeno, poco importa quale, può essere rimpiazzato dal cloro o da un gruppo monoatomico. Nell'idrato di metilo $H^3C-O''H$ l'atomo di carbonio completa la sua saturazione unendosi con un atomo d'ossigeno; ma siccome quest'ultimo è bivalente, così rimane un'atomicità libera od in qualche modo disponibile: essa è soddisfatta da un atomo d'idrogeno. Lo stesso modo di vedere s'applica alla metilamina $H^3C-\overset{'''}{A}zH^2$ il cui azoto satura con una delle sue atomicità, l'atomo di carbonio del metilo e con altre due i 2 atomi d'idrogeno. Questi ultimi non sono in diretto rapporto coll'atomo di

carbonio: essi sono uniti coll'atomo di azoto e come saldati con esso. Nell'ossido di metilo $H^3C-O''-CH^3$ l'ossigeno bivalente completa la saturazione dei due atomi di carbonio di 2 gruppi metilici. Nel metilo libero o etano H^3C-CH^3 i due atomi di carbonio completano reciprocamente la loro saturazione.

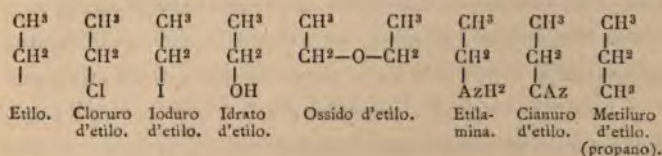
Tal'è il nuovo concetto dei radicali, concetto fondato sull'atomicità degli elementi e che si traduce nella stessa notazione per le formole precedenti di cui ora riesce facile comprendere il significato. Queste formole, fondate sulla teoria della reciproca saturazione degli elementi, permettono di rendersi conto della struttura molecolare dei corpi metilati; esse indicano i rapporti che esistono tra i diversi atomi componenti la molecola; esprimono altresì il modo di generazione e le proprietà dei composti in discorso.

Nell'idrato di metilo, nell'ossido, nella metilamina, la molecola si spezza facilmente: l'ossigeno e l'azoto di nuovo si separano dal carbonio, passando il gruppo metilo per via di scambio in altre combinazioni. Così, a cagion d'esempio, l'acido cloridrico converte facilmente l'idrato di metilo in cloruro di metilo, con formazione di acqua. Si è questa una doppia decomposizione, dove questo radicale passa intatto dall'idrato nel cloruro. Ed è codesta facilità, con cui i radicali si scambiano in un gran numero di reazioni, che la notazione tipica così nettamente esprimeva. Ma, cosa importante a notarsi, questa proprietà non si ritrova nel metilo libero od etano, per la ragione che il carbonio è fortemente riunito al carbonio, ed è in questo modo che si spiega, nelle moderne teorie, la relativa stabilità di questo composto, che tanto ha sorpreso i chimici, or sono 25 anni.

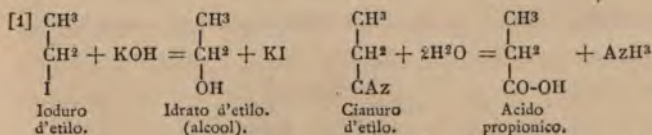
Facciamo un nuovo passo in questa direzione e conside-

riamo ora un radicale contenente due atomi di carbonio, l'etilo C^2H^5. Si è dell'etano, C^2H^6, meno dell'idrogeno: uno degli atomi di carbonio è unito soltanto con due di idrogeno.

Si è quell'atomo di carbonio che non è saturo e che, per completare la sua saturazione, può attrarre, come nel caso precedente, un atomo di idrogeno, di cloro, di bromo od un gruppo monoatomico.

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	CH^3 CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
|	|	|	|	| |	|	|	|
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2	$CH^2{-}O{-}CH^2$	CH^2	CH^2	CH^2
|	|	|	|		|	|	|
	Cl	I	OH		AzH^2	CAz	CH^3
Etilo.	Cloruro d'etilo.	Ioduro d'etilo.	Idrato d'etilo.	Ossido d'etilo.	Etilamina.	Cianuro d'etilo.	Metiluro d'etilo. (propano).

In tutti questi composti si osserva una parte comune che forma come il nucleo solido della molecola, nucleo sul quale vengono ad appoggiarsi e come ad innestarsi delle appendici diverse. Ed in un gran numero di reazioni, questa molecola può rompersi in modo tale che queste appendici soltanto si stacchino, rimanendo il nucleo intatto e passando per via di scambio in un'altra combinazione: un composto etilico si è in questo modo convertito in un altro composto etilico. Tuttavia le cose non procedono sempre così. L'ioduro d'etilo ed il cianuro d'etilo, composti analoghi, non si comportano istessamente sotto l'influenza della potassa: il primo fornisce dell'alcool per doppia decomposizione; l'altro dà dell'acido propionico, composto che contiene come lo stesso cianuro, 3 atomi di carbonio [1].

[1]
$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ I \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OH \end{matrix} + KI \qquad \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CAz \end{matrix} + 2H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO\text{-}OH \end{matrix} + AzH^3$$

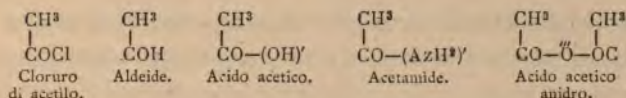
Ioduro d'etilo. — Idrato d'etilo. (alcool). — Cianuro d'etilo. — Acido propionico.

In questo modo l'iodio si è separato facilmente dall'atomo di carbonio col quale era unito, mentre l'atomo di carbonio del cianogeno si è rifiutato a staccarsene. Vi sta unito con abbastanza energia, come l'atomo del metilo nel metiluro d'etilo o propano. E si è la forte affinità del carbonio pel carbonio che spiega la differenza di queste variazioni, che nell'antica teoria dei radicali era un enigma, e che stabilisce chiaramente la differenza fra i due diversi modi di vedere. Nell'antico concetto: un gruppo di atomi considerato in massa e come tale unito sia coll'iodio, sia col cianogeno. Nel concetto moderno: un gruppo di atomi costituito in un certo modo e contenente un *certo* atomo di carbonio unito sia coll'iodio, sia col carbonio. Là, il radicale funziona come un tutto, qui esso è risolto in diversi elementi e si mostra attivo per uno de' suoi atomi di carbonio, non saturo.

Il caso esposto è generale. I radicali idrocarbonati analoghi all'etilo possono essere decomposti nel modo istesso di questo radicale, riunendosi gli atomi di carbonio fra loro, e gli atomi d'idrogeno distribuendosi inegualmente fra quelli di carbonio. Uno di questi ultimi gruppi racchiuderà un atomo d'idrogeno di meno di quello che sarebbe necessario per la sua saturazione, ed è sopra di quello che potranno fissarsi altri elementi o gruppi univalenti; ed è per esso che il gruppo idrocarbonato intiero funzionerà come radicale.

Queste idee sono applicabili ai radicali ossigenati che derivano dal precedente. L'acido acetico comprende un tal radicale; l'acetilo è dell'etilo modificato per sostituzione:

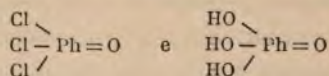
CH^3	CH^3
|	|
$-CH^2$	$-C\ddot{O}$
Etilo.	Acetilo.

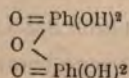
In questo radicale ossigenato, l'atomo di carbonio combinato coll'ossigeno, trovasi nel medesimo stato di saturazione come nell'etilo dove era unito con due atomi d'idrogeno. È desso che fissa il cloro nel cloruro d'acetilo, l'idrogeno nell'aldeide, l'ossidrilo nell'acido acetico, il gruppo AzH^2 nell'acetamide, l'ossigeno nell'acido acetico anidro:

CH^3	CH^3	CH^3	CH^3	$CH^3 \quad CH^3$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert \qquad \vert$
$COCl$	COH	$CO-(OH)'$	$CO-(AzH^2)'$	$CO-\overset{''}{O}-OC$
Cloruro di acetilo.	Aldeide.	Acido acetico.	Acetamide.	Acido acetico anidro.

III.

Abbiamo fatto un gran passo, mostrando come i radicali possono risolversi in gruppi atomici determinati, nei quali si cerca di stabilire, mediante considerazioni fondate sull'atomicità, le relazioni esistenti tra gli atomi, godendo il gruppo l'ufficio di radicale tutte le volte che l'uno o l'altro di questi atomi si trova allo stato di non saturazione. È sottinteso che le formole sviluppate secondo i principi suesposti, formole la cui complessità cresce naturalmente col numero degli atomi di carbonio che il composto organico contiene, non rappresentano la posizione degli atomi nello spazio. Esse si limitano quindi ad indicare, fra alcuni atomi, delle connessioni o, se vuolsi, delle relazioni di vicinanza. E queste indicazioni, per quanto incomplete esse siano, sono preziose in una moltitudine di casi. Tuttavia aggiungiamo che si tentò di spingersi più oltre enunciando delle ipotesi sulla struttura geometrica di certe molecole e sul probabile aggruppamento dei loro atomi nello spazio. Ne faremo cenno più innanzi.

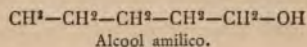
I radicali che contengono del carbonio sono di molto i più numerosi in chimica: essi non sono i soli, e, da molto tempo non si può più considerare come esatta la definizione di Liebig: la chimica organica è la chimica dei composti del carbonio. A tutti i gruppi facenti funzione di radicali possiamo applicare i principi suesposti. Perchè il fosforilo, la cui esistenza è stata ammessa nel cloruro di fosforilo $PHOCl^3$ e nell'acido ortofosforico $PhO(OH)^3$, gode ufficio di radicale trivalente? Perchè esso contiene del fosforo quintivalente. Questi non ha perduto, unendosi con un atomo di ossigeno, che due unità di saturazione; gllene rimangono disponibili altre tre, rappresentate nel cloruro da tre atomi di cloro, nell'acido fosforico da tre gruppi ossidrilo. In questi corpi, l'unico atomo di fosforo è dunque in rapporto: 1° con un atomo di ossigeno, 2° con tre atomi di cloro o cogli atomi di ossigeno di tre gruppi OH. Le formole

$$\begin{matrix} Cl \diagdown & \\ Cl - Ph = O \\ Cl \diagup & \end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix} HO \diagdown & \\ HO - Ph = O \\ HO \diagup & \end{matrix}$$

esprimono quindi i rapporti esistenti tra i diversi atomi nell'ossicloruro di fosforo e nell'acido fosforico. L'ultima permette di concepire come le cose si succedono quando l'acido fosforico si desidrata; infatti la costituzione atomica dell'acido pirofosforico e dell'acido metafosforico naturalmente deriva da quella dell'acido ortofosforico. Questo punto è stato sviluppato nella nota della pagina 225, e non vogliamo ritornare su di esso. Soltanto facciamo notare, per ciò che riguarda l'acido pirofosforico,

$$\begin{matrix} O = Ph(OH)^2 \\ O \diagup \diagdown \\ O = Ph(OH)^2 \end{matrix}$$

che l'atomo d'ossigeno intermediario è in rapporto con entrambi gli atomi di fosforo. Si è in grazia di quest'atomo di ossigeno che i due residui delle due molecole d'acido fosforico, parzialmente desidratate, sono riuniti tra loro. Esso vi gode lo stesso ufficio dell'atomo d'ossigeno nell'ossido d'etilo (pagina 257), dove quest'ossigeno salda tra loro i due gruppi etilici, perchè esso è unito ad un tempo col carbonio dell'uno e col carbonio dell'altro. Qui si vede, per un esempio saliente, con quale facilità le teorie nate dallo studio addentrato dei composti organici, si applicano agli stessi composti minerali. In questo consiste il carattere ed il vantaggio della teoria dell'atomicità. Essa ha cementata l'alleanza delle due chimiche. Essa diede la chiave della teoria dei radicali; si adatta perfettamente a quella dei tipi; riunisce queste teorie fra loro, subordinandole ad un'idea più generale.

Nelle formole precedentemente sviluppate, i radicali non sono più rappresentati come gruppi distinti, come s'essi avessero un'esistenza individuale. Tali formole sono accettabili dal punto di vista della teoria, e sono in molti casi utili. Bisogna considerare che, propriamente parlando, i radicali non esistono come tali nei composti. La notazione sviluppata lo mette in piena luce; essa mostra che i composti chimici formano un tutto, e permette di interpretare una moltitudine di reazioni nelle quali questo tutto, questo edificio molecolare subisce un colpo più o meno forte. Dal momento che le reazioni si fanno complesse, la notazione tipica di Gerhardt si mostra difettosa. Essa rappresentava i radicali col mezzo di espressioni uniche, e permetteva così di rappresentare in un modo molto chiaro le reazioni in cui essi si scambiano per doppia decompo-

sizione, lasciando nell' ombra quelle in cui essi si distruggono. È d'uopo quindi abbandonare intieramente questa notazione così semplice e sopratutto sbandirla dall'insegnamento? Niente affatto: le formole condensate hanno la loro chiarezza e la loro ragione d'essere. Perchè non scrivere l'alcool $C^2H^5.OH$, l'etere $(C^2H^5)^2O$, l'etilamina $C^2H^5.AzH^2$, il glicole $C^2H^4(OH)^2$, la glicerina $C^3H^5(OH)^3$, gli acidi nitrico e metafosforico $AzO^2.OH$ e $PhO^2.OH$, e l'acido ortofosforico $PhO(OH)^3$. Queste formole sono semplici e sufficienti nella più parte dei casi. Esse rappresentano un certo numero di reazioni delle quali esse sono in qualche modo il riflesso. Non è egli più comodo e più semplice rappresentare l'alcole amilico colla formola $C^5H^{11}.OH$ che con una formola sviluppata nel genere di questa:

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH$$

Alcool amilico.

Questa formola che rappresenta l'alcool amilico normale non riesce utile, se non quando si tratta di distinguere quest'alcool da'suoi isomeri (vedi nota III dell'appendice). Per il rimanente bisogna attenersi alla formola condensata. Noi consideriamo qui un corpo relativamente semplice; ma se fosse necessario di esprimere con una formola sviluppata la composizione dell'etalo $C^{16}H^{34}O$, o dell'acido stearico $C^{18}H^{36}O^2$, o dell'acido cerotico $C^{27}H^{54}O^2$, non basterebbe una pagina intiera. Si è questo un inconveniente nella pratica, perchè l'occhio prova qualche difficoltà ad abbracciare nel loro insieme espressioni che occupano tanto posto sulla carta. E tuttavia torna necessario di praticare quest'esercizio e di abituarvisi, perchè soltanto queste formole sviluppate possono dare un'idea della costituzione dei corpi, del-

l'aggruppamento molecolare, delle isomerie, cose che sono essenzialmente del dominio della chimica; perchè non è egli vero che le proprietà dei corpi e le loro reazioni sono funzione di questo aggruppamento molecolare? Ciò è stato più volte ripetuto, e quella da noi enunziata è in certo qual modo una banale verità; ma grande è la distanza che passa fra questo enunciato e la stessa dimostrazione, tentata in quest'ultimi tempi! Ed il cómpito era arduo; esso aveva ributtato i più abili ed i più eruditi, a capo de' quali Gerhardt. Vedemmo per quali vie potè essere toccata e come le considerazioni relative all'atomicità hanno condotto ad emettere delle ipotesi sull'aggruppamento degli atomi. Sono ipotesi, non bisogna dimenticarlo: ve n'hanno delle buone, ve n'hanno delle azzardate, e fra le formole col cui mezzo si cerca di rappresentare la costituzione dei corpi, si devono accettare soltanto quelle che sono l'espressione ragionata e diretta dei fatti; le altre non hanno alcun valore. È d'uopo d'insistere sopra questo punto, che noi tenteremo di porre in luce, indicando il modo di costruzione, il preciso significato, la reale utilità delle formole sviluppate, di cui è parola.

IV.

Consideriamo dapprima un composto relativamente semplice, la glicerina, la quale contiene solo tre atomi di carbonio. Questi tre atomi di carbonio sono uniti fra loro, formando un gruppo o nucleo che ritroveremo non solo in tutti i derivati diretti della glicerina, ma altresì ne' suoi prodotti di decomposizione o di trasformazione, il propileno, l'alcool allilico, l'acroleina. La costituzione del nucleo carbonato della glicerina è rappresentata nella notazione sviluppata,

da una catena di tre atomi di carbonio saldati fra loro. Tra questi atomi di carbonio, gli atomi d'idrogeno e di ossigeno sono distribuiti in maniera che ogni atomo di carbonio scambia cogli atomi vicini quattro unità di saturazione ed ogni atomo di ossigeno, due. Così si presenta nella formola

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Si potrebbe concepire un altro modo di distribuzione degli atomi d'idrogeno o di ossigeno tra gli atomi di carbonio; ma il numero di questi possibili ordinamenti atomici è necessariamente limitato dalla circostanza che tutti devono soddisfare alla duplice condizione che il carbonio è quadrivalente e l'ossigeno bivalente. Tra i corpi che offrono la composizione della glicerina ed un diverso ordinamento atomico, citiamo i seguenti:

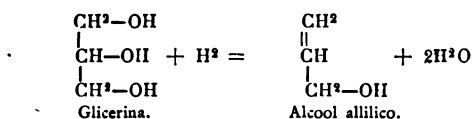
$$\begin{array}{l} CH(OH)^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C(OH)^2 \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

Questi corpi sarebbero degli isomeri della glicerina, isomeri di cui la teoria prevede l'esistenza. Non si conoscono, e dobbiamo aggiungere essere poco probabile che possano esistere allo stato libero, perchè i composti nei quali un atomo di carbonio è unito con due gruppi OH (ossidrilo) sono poco stabili [1].

[1] Così l'idrato di cloralio $\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CH(OH)^2 \end{array}$ si scinde facilmente in cloralio $\begin{array}{l} CCl^3 \\ | \\ CHO \end{array}$ ed in acqua.

La formola della glicerina a quel modo costrutta, ci dà la spiegazione delle proprietà e delle trasformazioni di questo corpo. Pigliamo due esempi. Nulla di più facile che di rappresentare la trasformazione della glicerina in alcool allilico ed in tricloridrina.

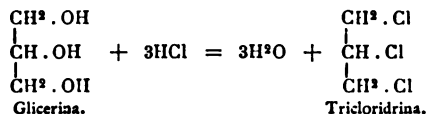
La prima reazione è espressa dalla formola seguente:

$$\begin{array}{lcl} CH^2-OH & & CH^2 \\ | & & \| \\ CH-OH \; + \; H^2 \; = & & CH \qquad + \; 2H^2O \\ | & & | \\ CH^2-OH & & CH^2-OH \\ \text{Glicerina.} & & \text{Alcool allilico.} \end{array}$$

L'alcool allilico non è più una combinazione satura; esso è capace di fissare direttamente del bromo, dell'acido bromidrico, ecc. La formola precedente esprime questo fatto, mostrando che due atomi di carbonio scambiano fra loro due unità di saturazione e sono uniti per mezzo di un doppio legame. Quest'ultimo è indicato dalle due lineette. Sono soppresse nel prodotto d'addizione:

$$\begin{array}{l} CH^2.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH^2.OH \end{array}$$

che è l'alcool propilico bibromato, risultante dall'azione diretta del bromo sull'alcool allilico.

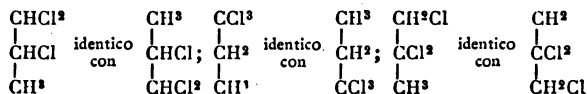
La glicerina si trasforma in tricloridrina per l'azione successiva dell'acido cloridrico e del percloruro di fosforo; i tre gruppi OH sono sostituiti da tre atomi di cloro:

$$\begin{array}{lcl} CH^2.OH & & CH^2.Cl \\ | & & | \\ CH.OH & + \; 3HCl \; = \; 3H^2O \; + & CH.Cl \\ | & & | \\ CH^2.OH & & CH^2.Cl \\ \text{Glicerina.} & & \text{Tricloridrina.} \end{array}$$

Due di questi corpi non furono ancora ottenuti. Ma la giornaliera esperienza c' insegna che lacune di questo genere ponno essere colmate, e noi potremmo citare dei casi più complessi di quello in discorso, dove esse lo furono nel modo più felice [1]. E, cosa importante, se si fa astrazione dei casi di isomeria puramente fisica e di quelli dove prende parte il dimorfismo, finora non venne segnalato alcun caso d'isomeria chimica bene constatato che non rientrasse in quelli che la teoria prevede. Si è quella una splendida conferma della teoria che limita il numero degli isomeri possibili dietro considerazioni relative all'atomicità od alla reciproca saturazione degli atomi. All'infuori di queste considerazioni, potrebbesi immaginare un numero assai più considerevole d'isomeri.

Ritornando al caso precedente, essendo dati tre atomi di carbonio, cinque atomi d'idrogeno e tre atomi di cloro, se si trattasse semplicemente di distribuire gli atomi d'idrogeno e di cloro tra gli atomi di carbonio, il numero degli ordinamenti possibili tra questi diversi atomi sarebbe assai

vano quei composti clorati che posseggono una struttura simmetrica; il numero di questi derivati clorati è limitato a 5, per la ragione che le sostituzioni effettuate in uno dei gruppi CH^3 sono equivalenti a quelle effettuatesi nell'altro gruppo CH^3.

Così, i derivati clorati seguenti si debbono considerare come identici:

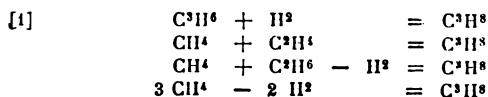
$CHCl^2$		CH^3		CCl^3		CH^3	CH^2Cl		CH^3
$CHCl$	identico con	$CHCl$	;	CH^2	identico con	CH^2 ;	CCl^2	identico con	CCl^2
CH^3		$CHCl^2$		CH^3		CCl^3	CH^3		CH^2Cl

Per comprendere l'identità dei corpi di cui si tratta, basti osservare che le loro formole sono semplicemente rovesciate.

[1] Più innanzi si troverà l'indicazione delle isomerie degli ameni; nella nota III dell'appendice, quella delle isomerie degli alcool amilici.

considerevole e facile a calcolarsi, dietro le regole dell'algebra.

Un chimico illustre, Berthelot, si è lasciato guidare da particolari considerazioni, nelle previsioni teoriche relative al numero di isomerie possibili in un caso determinato. Egli ammette che un solo e stesso corpo può dare diversi isomeri secondo il modo con cui è stato generato. Così, l'idruro di propilo o propano può essere generato in più modi: per addizione di due atomi d'idrogeno al propileno, o per addizione del metano all'etileno, oppure per addizione del metano all'etano con perdita di due atomi d'idrogeno [1], ecc.

Ora si sostituisca in questo carburo d'idrogeno, il propano, tre atomi di cloro a tre atomi d'idrogeno, i composti che si formano potranno differire, dapprima, secondo che si opererà sopra un propano generato in tale piuttosto che in tal'altro modo; infatti, dice Berthelot, il propano potrà contenere dei residui differenti secondo la natura dei carburi generatori. Secondariamente, esso potrà dare degli isomeri distinti secondo l'ufficio che vi godranno i residui. Per la stessa ragione, potranno differire i derivati triclorati. Finalmente potranno differire ancora secondo l'ordine dietro il quale sarà stata effettuata la sostituzione. Così, supponendo che tre atomi d'idrogeno siano rimpiazzati successivamente da tre atomi di cloro, i composti triclorati che ne risultano, potranno differire gli uni dagli altri, secondo che l'uno o l'altro di questi atomi d'idrogeno sarà stato attaccato dapprima, e così di seguito.

[1]
$$C^3H^6 + H^2 = C^3H^8$$
$$CH^4 + C^2H^4 = C^3H^8$$
$$CH^4 + C^2H^6 - H^2 = C^3H^8$$
$$3\,CH^4 - 2\,H^2 = C^3H^8$$

Queste vedute teoriche possono sollevare diverse obbiezioni. Dapprima, non si potrebbe ammettere che una differenza nel modo di formazione sia una ragione sufficiente a determinare delle isomerie. Infatti, corpi aventi la stessa composizione, possono essere identici, sebbene di origine diversa: essi non possono considerarsi come isomeri se non alla condizione che si possa constatare fra loro alcune differenze di proprietà.

Nel caso in questione, il propano, qualsiasi il suo modo di formazione, è un solo e medesimo corpo, e prima di ammettere ch'esso può dare origine a derivati isomerici particolari pel solo fatto della differenza de' suoi modi di formazione, sarebbe necessario dimostrare che quest'ultimi gli imprimono, in ogni caso, proprietà particolari, che accusano una differenza di costituzione. In breve, bisognerebbe stabilire che i corpi che si formano nelle diverse reazioni sono isomerici.

Ciò può accadere in alcuni casi; nel caso particolare che discutiamo, le cose stanno in altri termini, poichè nulla ci dimostra che i propani diversamente generati, differiscano tra loro per la struttura, o, come si esprime Berthelot, pei residui che contengono. Cercando di discernere i residui dei carburi generatori in un idrogeno carbonato complesso, Berthelot tenta di determinare la struttura molecolare di quest'ultimo. Inoltre, nei derivati clorati, egli indica il posto del cloro in ciascuno de' suoi residui. Egli costruisce delle formole di costituzione, fondandosi sui modi di formazione dei carburi d'idrogeno. Nel principio, nulla di più legittimo; ma, sfortunatamente, le reazioni sulle quali egli s'appoggia sono di quelle che non ammettono nessuna conclusione certa sulla costituzione dei corpi: sono esse delle reazioni pirogenate, le più brutali delle reazioni.

Per passare ad altro punto, che cosa significa l'espressione « l'ufficio dei carburi generatori? » Essa è ben lontana dall'esprimere un'idea precisa. Infine, non è un gratuito supposto quello di ammettere che un corpo clorato può differire da un altro corpo clorato, unicamente per l'ordine secondo il quale si è effettuata la sostituzione? Certamente, quando si sostituisce a più atomi d'idrogeno degli elementi o dei gruppi differenti, per esempio del cloro o del bromo, o del cloro e dei residui azotilo AzO^2, l'ordine delle sostituzioni non è affatto indifferente, per la ragione che non è indifferente che tal posto sia occupato dal cloro o dal bromo, o da un residuo AzO^2; ma, quando tutti i posti sono presi dal cloro, poco importa che sia occupato pel primo l'uno piuttosto che l'altro. In ogni caso, il supposto contrario avrebbe bisogno di essere provato. In questa materia, Berthelot ha accumulato le ipotesi con una ingegnosa fecondità che nel caso presente ha prodotto un risultato rimarchevole. L'eminente chimico ammette la possibile esistenza di più centinaia di triclcridrine tenendo conto dell'ordine relativo delle reazioni [1]. Noi diciamo che ve n'hanno cinque. Ci si mostri la sesta. Nel caso del propano od idruro di propilo, noi diciamo che la teoria non prevede isomeri. Fra tre atomi di carbonio ed otto atomi d'idrogeno, non v'ha che un solo ordinamento possibile: due gruppi CH^3 uniti, un gruppo CH^2, come lo dimostra la formola:

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

[1] *Bulletin de la Société Chimique*, nouv. série, t. XIII, p. 402

Questa formola si fonda sulla duplice considerazione che gli atomi di carbonio sono quadrivalenti e ch'essi possono scambiare fra loro una porzione della loro capacità di saturazione. È in questo modo che la teoria dell'atomicità prevede, limita ed interpreta le isomerie, e qui si tratta di uno dei progressi più considerevoli che la scienza abbia compiuti negli ultimi vent'anni. Da tutti si disse: l'isomeria si deve alla differenza nell' aggruppamento molecolare. Il problema era ottimamente formolato: bisognava risolverlo. La teoria dell'atomicità ha felicemente toccata questa soluzione, introducendo nella discussione dei dati precisi che hanno ricevuto, in una moltitudine di casi, la sanzione dell'esperienza.

V.

Quest'ultimo punto è talmente importante, ch' io chieggo il permesso di porre in luce con un nuovo esempio le considerazioni che guidano oggigiorno i chimici nell' interpretazione delle isomerie ed in generale nei concetti relativi alla costituzione dei corpi.

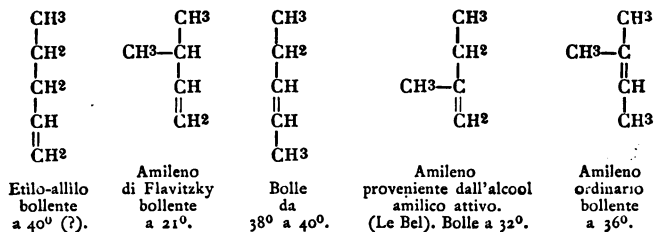
Prendiamo un carburo d' idrogeno che fu l'oggetto di un grande numero di lavori, l'amileno.

Questo corpo contiene cinque atomi di carbonio e dieci atomi d'idrogeno, due di meno del carburo saturo della serie, l' idruro d'amilo o pentano C^5H^{12}. Partendo dalla nozione della quadrivalenza del carbonio, la teoria prevede almeno otto possibili ordinamenti tra 5 atomi di carbonio e 10 atomi d' idrogeno. Dapprima, quest' ultimi potrebbero essere egualmente ripartiti fra i primi, in modo tale che ogni atomo di carbonio, riunito per due atomicità a' suoi

mole indicate in nota [1], formole che esprimono la costituzione di cinque diversi amileni. In queste formole i doppi legami tra due atomi di carbonio vicini, sono rappresentati da due lineette, notazione comodissima, poich'essa ci permette di verificare con un semplice colpo d'occhio lo stato di saturazione di ciascun atomo di carbonio.

Quando un amileno così costituito, fissa due atomi di cloro, di bromo, od una molecola di acido cloridrico, oppure una molecola di acido ipocloroso, il doppio legame è soppresso; i due atomi di carbonio vicini, oramai uniti per una sola atomicità o valenza, fissano ciascuno un atomo di cloro, od un atomo di bromo, od un atomo d'idrogeno, od

[1] I cinque amileni di cui è parola presentano la seguente costituzione:

CH^3 | CH^2 | CH^2 | CH || CH^2	CH^3 | $CH^3—CH$ | CH || CH^2	CH^3 | CH^2 | CH || CH | CH^3	CH^3 | CH^2 | $CH^3—C$ || CH^2	CH^3 | $CH^3—C$ || CH | CH^3
Etilo-allilo bollente a 40° (?).	Amileno di Flavitzky bollente a 21°.	Bolle da 38° a 40°.	Amileno proveniente dall'alcool amilico attivo. (Le Bel). Bolle a 32°.	Amileno ordinario bollente a 36°.

Si possono considerare come dei derivati sostituiti dell' etileno CH || CH nei quali uno o più atomi d'idrogeno sarebbero rimpiazzati da diversi gruppi alcoolici. Questo concetto ci permette di esprimere la loro costituzione con formole relativamente semplici che noi scriviamo nello stesso ordine del suesposto.

$CH(C^3H^7)$ || CH^2	$CH(C^3H^7)$ || CH^2	$CH(C^2H^5)$ || $CH(CH^3)$	$C(CH^3.C^2H^5)$ || CH^2	$C(CH^3)^2$ || $CH(CH^3)$
Propilo-etileno.	Isopropilo-etileno.	Etilo-metilo; etileno normale.	Metilo-etilo, etileno.	Trimetilo-etileno.

un gruppo OH, e si comprende come possano in questo modo formarsi dei composti isomerici, secondo il posto che prendono nella molecola, gli atomi fissati. Così dall'isomeria degli amileni, dipende quella dei cloruri o bromuri d'amileno, dei cloruri, bromuri, ioduri, idrati d'amilo, e la teoria, come si vede, spiega tutte queste isomerie, mostrando che a ciascuna di esse corrisponde un particolare aggruppamento atomico. Del resto, importa fare osservare che le formole che esprimono questo aggruppamento non sono scelte a caso: esse rappresentano dei fatti, cioè delle sintesi, delle reazioni, degli sdoppiamenti. Così la formola del propilo-etilo (etilo-allilo) richiama la sintesi di questo corpo per l'azione del sodio sopra un miscuglio di ioduro d'etilo e di ioduro d'allilo.

$$\underset{\text{Ioduro d'etilo.}}{CH^3-CH^2I} + \underset{\text{Ioduro d'allilo.}}{CH^2I-CH=CH^2} + Na^2 = 2NaI + \underset{\text{Propilo-etileno.}}{CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH=CH^2}$$

La stessa formola spiega la trasformazione del carburo d'idrogeno in discorso, in ioduro ed in alcool amilico secondario. Per maggiore semplicità, noi preferiremo qui le formole condensate.

$$\underset{\text{Propilo-etileno.}}{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}} + HI = \underset{\text{Ioduro amilico secondario.}}{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ | \\ CHI \\ \| \\ CH^3 \end{array}}$$

$$\underset{\text{Ioduro amilico secondario.}}{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ | \\ CHI \\ | \\ CH^3 \end{array}} + AgOH\,[1] = AgI + \underset{\text{Alcool amilico secondario.}}{\begin{array}{l} C^3H^7 \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH^3 \end{array}}$$

[1] Invece di $Ag^2O + H^2O$.

E quest'alcool secondario differisce per le sue proprietà da due altri alcool secondari preveduti dalla teoria e che furono ottenuti. Esso differisce inoltre dall' alcool terziario, che si forma per l'azione dell'acqua e dell'ossido d'argento sull'idrato di amileno od ioduro amilico terziario; quest'ultimo è il prodotto principale dell'azione dell'acido iodidrico sull'amileno ordinario. Perchè il lettore possa apprezzare la varietà dei composti isomerici che possono esistere per un aggruppamento di atomi relativamente semplice, com'è quello dell'alcool amilico, offriamo, in una nota [1], il quadro di tutti gli isomeri conosciuti dell'alcool amilico. La teoria li ha preveduti; l'esperienza li ha posti in chiaro. E questa fedeltà della teoria, questa felice coincidenza tra i fatti preveduti ed i fatti osservati è stata comprovata da centinaia di casi; si può affermare, che finora la nozione dell'atomicità ha fornito dei dati sicuri per l'interpretazione delle isomerie.

Ai precedenti sviluppi, che riescirebbe facile, ma superfluo, di estendere, non aggiungeremo che un solo particolare. Abbiamo parlato di alcool amilici primari, secondari, terziari. Si deve a Kolbe quest'importante concetto, e che le formole seguenti porranno in chiaro:

$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2.OH$	Alcool amilico normale, primario.
$\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\!>\!CH-CH^2-CH^2.OH$	Alcool amilico di fermentazione, primario.
$CH^3-CH^2-CH^2-CH.OH-CH^3$	Metilo-propilcarbinolo, secondario.
$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C.OH-CH^2-CH^3$	Alcool amilico terziario.

Si chiamano *primarî*, gli alcool che contengono nella catena dei loro atomi di carbonio un gruppo $-CH^2.OH$; *se-*

[1] Vedi la nota III dell'appendice.

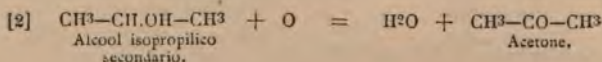
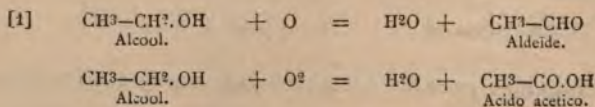
condari, quelli che contengono un gruppo =CH.OH; *terziari*, quelli che contengono un gruppo ≡C.OH. Soltanto gli alcool primari danno, ossidandosi, degli aldeidi e degli acidi; e la notazione rende conto di questo fatto importante, perchè soltanto il gruppo - CH^2.OH può convertirsi, ossidandosi, in un gruppo - CHO od in un gruppo - CO.OH [1]. Ora il gruppo - CHO caratterizza gli aldeidi, ed il gruppo - CO.OH gli acidi.

Ma cosa diventano gli alcool secondari e gli alcool terziari quando si sottopongono all'ossidazione? Di due cose l'una: o la loro molecola si rompe, oppure si forma il corrispondente acetone. In quest'ultimo caso, il gruppo =CH.OH si converte in un gruppo =CO, che caratterizza gli acetoni [2].

Come si vede, le formole sviluppate esprimenti i reciproci legami tra gli atomi, o se vuolsi il concatenamento atomico, rendono conto nel modo più saliente delle trasformazioni che possono subire i composti organici. Esse mostrano che a ciascuna *funzione* corrisponde un determinato aggruppamento atomico, e che le proprietà fondamentali di ogni classe di corpi, sono in qualche modo sotto la dipendenza di questo particolare aggruppamento. Questa proposizione non può essere qui enunciata che in una maniera generale: la sua dimostrazione richiederebbe un vo-

[1] $CH^3-CH^2.OH + O = H^2O + CH^3-CHO$
Alcool. — Aldeide.

$CH^3-CH^2.OH + O^2 = H^2O + CH^3-CO.OH$
Alcool. — Acido acetico.

[2] $CH^3-CH.OH-CH^3 + O = H^2O + CH^3-CO-CH^3$
Alcool isopropilico secondario. — Acetone.

lume [1]. Enunciandola dopo averla appoggiata sopra alcuni esempi, noi non avemmo che un solo scopo: mostrare che le formole sviluppate, dedotte dalla teoria dell'atomicità, esprimono dei fatti e che, nate dalla fedele interpretazione delle reazioni, esse si prestano a maraviglia alla spiegazione delle isomerie. Egli è vero che tali formole non lasciano di offrire una certa complessità. Naturalmente, quest'ultima è tanto più grande quanto più la molecola con cui si vuole rappresentare l'aggruppamento atomico, contiene un maggior numero di atomi. Ad esse è d'uopo attenersi: i problemi che la scienza è chiamata a risolvere non sono sempre semplici, e nel caso presente si tratta in realtà di una piccola difficoltà che può ributtare soltanto gli amatori della facile scienza, i quali ignorano generalmente il fatto dell'esistenza degli alcool amilici e degli amileni isomerici: poco importa la loro opinione, ed è inutile il preoccuparsene.

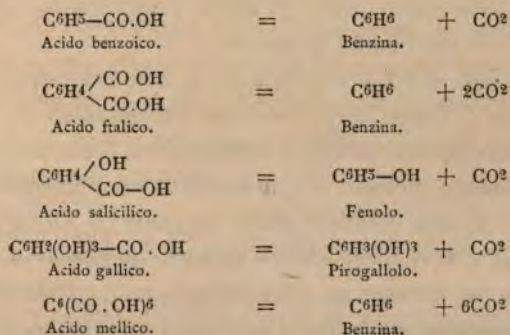
[1] Prendiamo un solo esempio tra mille. Gli acidi, diciamo noi, contengono uno o più gruppi CO.OH. Ciò permette di spiegare in una maniera semplicissima la trasformazione pirogenata di un grandissimo numero d'acidi: l'acido carbonico che si svolge proviene dal gruppo CO.OH.

$$C^6H^5{-}CO.OH = C^6H^6 + CO^2$$
Acido benzoico. = Benzina.

$$C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C^6H^6 + 2CO^2$$
Acido ftalico. = Benzina.

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO{-}OH\end{cases} = C^6H^5{-}OH + CO^2$$
Acido salicilico. = Fenolo.

$$C^6H^2(OH)^3{-}CO.OH = C^6H^3(OH)^3 + CO^2$$
Acido gallico. = Pirogallolo.

$$C^6(CO.OH)^6 = C^6H^6 + 6CO^2$$
Acido mellico. = Benzina.

VI.

Le formole di costituzione riposano sul principio della reciproca saturazione degli atomi o del concatenamento atomico, principio che scaturisce dalla nozione dell'atomicità, e di cui è la conseguenza più importante. Esso prende la sua sorgente nei fatti, ed offre una pratica utilità, perchè i chimici se ne servono giornalmente nelle discussioni relative alla costituzione dei corpi ed alla interpretazione delle loro proprietà. Ma importa fare, o piuttosto rinnovare, una riserva sul significato di queste formole di costituzione. Se esse indicano le relazioni tra gli atomi, non hanno però la pretesa di segnare la loro posizione nello spazio. Quest'ultimo problema, che è relativo alla forma delle molecole, esce dal dominio della chimica positiva, sebbene questa scienza possa fornire degli elementi per la sua futura soluzione. Tuttavia è stato toccato, e noi ci crediamo in dovere di qui ricordare alcune osservazioni fatte in proposito.

Una molecola costituita da due atomi, come l'acido cloridrico, possiede evidentemente una forma semplice e lineare, se noi consideriamo non gli stessi atomi, ma le medie posizioni dei loro centri di gravità.

Il cloruro di sodio corrisponde all'acido cloridrico; ma le molecole di questi corpi non sono paragonabili, se non se allo stato gasoso. Solido e cristallizzato, il cloruro di sodio è certamente formato di più molecole. Supponendo che in un cubo le otto sommità siano occupate da atomi di cloro e di sodio, si richiederebbero quattro molecole di cloruro di sodio per formare un cubo elementare di questa sostanza. Considerazioni analoghe si applicano ad altri corpi solidi

che ponno essere formati da aggregati di molecole; il dimorfismo si spiega colla diversità di questi aggregati molecolari.

Una molecola formata di tre atomi, come l'acqua, può essere costituita in modo che uno degli atomi, per esempio l'ossigeno, essendo collocato al centro di un cerchio, gli altri due occupino l'estremità di un diametro.

Nell'ammoniaca noi abbiamo quattro atomi, uno di azoto e tre di idrogeno; egli è probabile che questi ultimi siano distribuiti simmetricamente intorno all'atomo di azoto. Considerati nelle loro medie posizioni, tutti e quattro possono essere situati in uno stesso piano, ma può esserne altrimenti.

Più complesso è il caso di una molecola formata di cinque atomi, come il gas delle paludi o metano. L'ipotesi più plausibile è quella che ammette anche in questo caso i quattro atomi d'idrogeno simmetricamente distribuiti intorno all'atomo di carbonio. Si può, per esempio, immaginare che quest'ultimo essendo situato al centro di un tetraedro regolare, i quattro atomi d'idrogeno occupino le quattro sommità.

Riteniamo per il momento questa ipotesi; essa è suscettibile di un'importante sviluppo, dovuto a Le Bel e Van't Hoff, e che noi abbiamo voluto presentare. A dire il vero, noi non consideriamo qui che un caso particolare di una proposizione più generale che venne enunciata da questi chimici: ma questa semplice esposizione basterà a far comprendere il loro pensiero.

Si può far derivare un numero grandissimo di composti organici dal gas delle paludi, considerato come un tipo di combinazione.

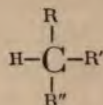
Infatti, gli atomi d'idrogeno possono essere rimpiazzati da

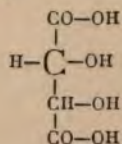
altri elementi o gruppi di elementi, ed in particolare da gruppi carbonati. Una immensa varietà di combinazioni possono risultare da queste sostituzioni, e la molecola va crescendo in ragione della complessità dei gruppi di cui si tratta. Ma l'atomo di carbonio primitivo ne formerà in qualche modo il nucleo [1]. Supponete che ai quattro atomi d'idrogeno sieno sostituiti quattro gruppi identici, per esempio quattro gruppi etilici; la forma della molecola sarà simmetrica, come lo era dapprima; e, se questa forma è un tetraedro regolare, un piano passante per uno spigolo e pel centro di figura, occupato dall'atomo di carbonio, taglierebbe la molecola in due metà simmetriche. Questo piano di simmetria comprenderebbe due delle sommità, essendo le altre due situate sopra una perpendicolare a questo piano ed a eguale distanza.

Supponete ora che dei quattro atomi d'idrogeno del gas delle paludi, due siano sostituiti da gruppi, e che quei due atomi siano situati nel piano in discorso, questo piano taglierà ancora la molecola in due metà simmetriche; gli altri due atomi d'idrogeno saranno situati sopra una linea retta perpendicolare a questo piano, ciascuno a distanza eguale, e, se questo piano fosse uno specchio, l'immagine di uno degli atomi d'idrogeno coinciderebbe coll'altro atomo. Non sarà più così quando la sostituzione si sarà estesa ad un terzo atomo d'idrogeno, per modo che la molecola contenga ora tre elementi o gruppi dissimili R, R', R''; in questo caso, gli elementi di ciascun lato del piano passante per H e R saranno R' e R'', e quelli situati da ciascun lato del piano

[1] Senza che sia per ciò necessario ammettere ch'esso si trovi in uno stato particolare.

modo stesso considerato siccome un derivato trisostituito del gas delle paludi, rientrante nella formola generale.

$$H-\underset{R''}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R'$$

Essendo l'acido tartrico

$$\begin{array}{c} CO-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CO-OH \end{array}$$

si vede che uno degli atomi di carbonio è in rapporto con un atomo di idrogeno e con tre gruppi diversi, R'' essendo in questa caso $\begin{array}{l} CH-OH \\ | \\ CO-OH. \end{array}$ Dietro ciò che si disse sopra, la struttura della molecola è dissimmetrica.

Ma, si dirà, l'acido lattico di fermentazione è inattivo e molti altri corpi presentanti una struttura analoga lo sono del pari. Le Bel risolve la difficoltà facendo osservare che in un derivato bisostituito del gas delle paludi, la terza sostituzione può farsi da una parte o dall' altra, a destra od a sinistra, e che i composti dissimetrici che ne risultano, sono in realtà un miscuglio in proporzioni eguali di corpi destrogiri e di corpi levogiri, e per conseguenza sono neutri.

Aggiungiamo che i precedenti ragionamenti implicano un'ipotesi: quello della fissità degli atomi d'idrogeno e dei gruppi, gli uni per rapporto agli altri, nei tipi CHR^2R' e $CHRR'R''$. Se non fosse così, se gli atomi d'idrogeno ed i gruppi che li sostituiscono potessero intervertirsi ad ogni istante in questo sistema ed occupare alternativamente tutte le posizioni, la dissimetria molecolare, tale come venne definita,

non potrebbe produrre il suo effetto, perchè nella massa delle molecole si troverebbe ad ogni istante ed in proporzioni eguali delle combinazioni dissimetriche opposte, e per conseguenza la neutralità ottica. Del resto, il grande fatto dell'isomeria dimostra la stabilità delle posizioni relative degli atomi e dei gruppi, per un numero immenso di combinazioni. Non sappiamo noi che per determinare, in una data combinazione, questa migrazione d'atomi o di gruppi che genera l'isomeria, è necessario l'intervento di una forza fisica o di un agente chimico, per esempio, di una temperatura molto elevata? Le innumerevoli isomerie degli innumerevoli derivati della benzina potrebbero avere luogo se i 6 atomi d'idrogeno della benzina non fossero riuniti ciascuno al suo atomo di carbonio, eseguendo in sua vicinanza, e senza mai abbandonarlo, finchè il composto sussiste, i movimenti che costituiscono una parte dell'energia della molecola?

Noi ci limiteremo a queste brevi osservazioni, che, a quanto pare, hanno fatto comprendere l'interesse che si annette al tentativo di Le Bel e Van't Hoff.

Biot ha spesso insistito sulla dissimetria molecolare come causa del potere rotatorio, e sull'aiuto che questa rimarchevole proprietà fisica di alcuni corpi, apporterebbe un giorno allo studio della loro costituzione. Ciò era una promessa e si poteva farla all'epoca in cui Pasteur ha mostrato la relazione che esiste tra il potere rotatorio e la dissimetria cristallina. Ma, pei corpi liquidi o disciolti, non si tratta più di cristalli, si tratta di molecole, e le considerazioni relative alla dissimetria molecolare sono uscite in qualche modo dalle viscere della chimica pura. Esse furono dedotte dalla teoria dell'atomicità, e si riannettono alle idee moderne sulla connessione degli atomi nelle combinazioni.

CAPITOLO IV.

IPOTESI SULLA COSTITUZIONE DELLA MATERIA.

I.

Eccoci al termine di questa lunga esposizione, e bisogna conchiudere.

Noi indicammo le origini ed abbiamo seguito lo sviluppo di questa celebre teoria degli atomi, che fino dalle prime epoche dell'incivilimento, si è presentata allo spirito umano, curioso altrettanto di penetrare nell'intimità della materia, come di scandagliare le infinite profondità dello spazio. E non senza ragione si paragonò il « piccolo mondo » dove turbinano gli atomi, al gran mondo dove ruotano gli astri. Nell'uno e nell'altro tutto è movimento. Bisogna risalire all'origine stessa dell'atomismo per trovare questo concetto di atomi in movimento. Si è lo spirito (νοῦς) che dà loro l'impulso, secondo Anassagora. Secondo Democrito, essi muovonsi perpetuamente per la loro stessa natura: la forza che li anima agisce fatalmente. Essi non differiscono punto per la loro essenza, oggidì noi diremmo per la loro qualità chimica, bensì per le loro dimensioni, perchè essi hanno una sensibile estensione; differiscono inoltre per la loro

forma. Pesanti, essi cadono nelle profondità dello spazio; più leggeri, s'innalzano nell'aria. Gli uni sono a superficie liscia; altri presentano delle asprezze, dei dardi, degli uncini. Il moto che li trascina li mette naturalmente in rapporto, senza ch'essi si attraggano reciprocamente: o li agglomera, o li separa, ed è in questo modo che ogni cosa si forma o si distrugge. Limitati nella loro estensione, e per la loro superficie, essi non potrebbero confondersi col mezzo in cui si muovono. Questo mezzo, è il vuoto.

Così, trovasi, all'origine stessa delle idee atomiche, quella distinzione tra il « vuoto ed il pieno » che si manterrà attraverso le età e che appare come una delle soluzioni che la mente umana può dare al problema della costituzione della materia. Si è l'ipotesi della discontinuità della materia, oggigiorno generalmente adottata, con questa variante tuttavia, che il vuoto ha lasciato il posto ad un mezzo assai rarefatto, elastico, vibrante: l'*etere*.

Un'altra ipotesi è quella di una materia continua che riempie tutto lo spazio, a diversi gradi di densità. Cartesio inclinava verso quest'ultima. Essendo l'estensione la proprietà essenziale dei corpi, non v'ha corpo senza estensione, il che esclude l'idea di particelle indivisibili, cioè di atomi. Non essendovi estensione senza corpo, così non vi deve essere vuoto.

Lo stesso concetto scaturisce dall'ipotesi dinamica che i filosofi tedeschi professarono in principio di questo secolo. Sia che, secondo Kant, la materia esista per sè medesima e sia dotata di due forze contrarie, una attrattiva, repulsiva l'altra; sia ch'essa risulti soltanto dal conflitto di queste due forze, come voleva Schelling, essa è continua e per conseguenza divisibile all'infinito. La combinazione chimica

risulta dal miscuglio di corpi eterogenei che si compenetrano reciprocamente, e questa compenetrazione è talmente intima che non si ritrovano nella combinazione, nè le proprietà, nè la sostanza dei componenti: si è formata una nuova sostanza, e la più piccola particella di questa, è completamente simile alla massa intiera.

Il vago delle idee dinamiche di Schelling oggigiorno ci colpisce. Una forza non può esistere per sè stessa: deve emanare da qualcosa che esista fuori di essa e devesi manifestare per un movimento. E come concepire un movimento senza mobile? A questa nozione di forza, difficile a definirsi, si può sostituire la nozione di movimento. Nell'ipotesi della continuità della materia, la massa che riempie tutto l'universo è in uno stato permanente di moto vibratorio. Delle onde propagansi in diverse direzioni e vi si incrociano, come le onde prodotte alla superficie delle acque si propagano e si incrociano con altre onde. Dall'intersezione di questi sistemi di onde risultano delle superficie nodali e dei punti nodali, e per conseguenza delle porzioni limitate della materia. La diversità della materia risulterebbe dalla diversità dei sistemi d'onde che l'attraversano e si può rigorosamente concepire, che queste porzioni cosi limitate, queste sezioni vibranti, queste concamerazioni, se si vuole, rappresentano le particelle della materia che entrano in conflitto nelle reazioni chimiche.

Si è questa una ipotesi, ed essa sembra poco plausibile e vaga, almeno sotto questa forma. Cosi non è di un concetto di William Thompson che di queste porzioni limitate di materia vibrante in seno ad un mezzo continuo, diede recentemente una mirabile definizione, che più innanzi esporremo.

II.

Ma consideriamo più dappresso l'ipotesi della discontinuità della materia, che sarebbe formata di molecole e di atomi in movimento, in un mezzo che riempie tutto l'universo e che penetra tutti i corpi, l'*etere*.

Gli atomi non sono dei punti materiali: essi hanno una estensione sensibile e certamente una forma determinata: essi differiscono pei loro pesi relativi e pei movimenti da cui sono animati. Essi sono indistruttibili, indivisibili dalle forze fisiche e chimiche alle quali essi servono, in qualche modo, di punti d'applicazione. La diversità della materia risulta da differenze primordiali, eterne nell'essenza stessa di questi atomi e nelle qualità che ne sono la manifestazione.

Gli atomi si attraggono mutuamente e quest'attrazione atomica è l'affinità. È senza dubbio una forma dell'attrazione universale, ma ne differisce per la ragione, che se essa obbedisce all'influenza della massa, essa dipende anche dalla qualità degli atomi. L'affinità è elettiva, come si dice da cent'anni. Essa genera degli aggregati di atomi, delle molecole, delle combinazioni chimiche. In quest'ultime gli atomi non sono più liberi nei loro movimenti, essi li eseguiscono in certo modo coordinatamente, e costituiscono un sistema ove tutto è solidario ed a cui sono soggetti. È la molecola. Questa ha una massa determinata, un centro di gravità e movimenti propri. L'energia di questi movimenti molecolari determina una condizione fisica importantissima: la temperatura. Noi vi ci ritorneremo più oltre.

L'etere non è punto il vuoto: è un mezzo formato da una

a l'etere e la materia atomica, che dà luogo ai fenomeni più importanti della fisica e della chimica.

Tra questi così variati fenomeni, l'ipotesi atomica stabilisce delle relazioni, che nessun'altra teoria aveva prevenute, e che sono oggidì così semplici e così note, che riesce quasi superfluo il richiamarle.

Ecco un cristallo. Sotto il microscopio, la sua massa appare compatta ed omogenea. Tra le facce od i piani di sfaldatura, nessuna soluzione di continuità. E tuttavia la materia non vi è continua, e, se trattasi di un corpo composto, essa non vi è omogenea. I più piccoli rudimenti dei cristalli sono formati da aggregati innumerevoli di molecole simili e similmente disposte. E ciascuna di queste molecole è formata di un numero più o meno considerevole di atomi. Essi sono collocati a distanze sensibili per rapporto alle loro dimensioni, e vibrano all'unisono, formando dei sistemi in equilibrio, ciascuno de' quali è animato da movimenti determinati e si trova in rapporto con sistemi dello stesso genere. Per il corpo solido in questione, i sistemi atomici, cioè le molecole che li formano, conservano le loro posizioni rispettive e sono come orientati e incatenati gli uni rispetto agli altri, sebbene ciascuno abbia la sua orbita ed una certa libertà d'azione. Noi diciamo essere la coesione quella che mantiene le molecole nelle loro sfere; è l'affinità che mantiene gli atomi nei limiti più ristretti della molecola. Ma, chi sa, che in fondo, queste forze non siano forse della stessa natura. Soltanto, esse agiscono a distanze diverse, e, sotto l'influenza delle stesse cause, si manifestano diversamente, dando luogo, una a fenomeni fisici e l'altra a fenomeni chimici, non essendo questi ultimi in qualche maniera che la continuazione degli altri.

Infatti, date del calore ad un corpo solido formato di molecole a quel modo costituite. Esso potrà produrre indipendentemente da un lavoro esterno, tre differenti effetti.

Primieramente, un innalzamento di temperatura per l'accrescimento dell'energia vibratoria molecolare.

In secondo luogo, un aumento di volume per l'allontanamento degli atomi e delle molecole, e questo allontanamento facendosi assai considerevole, cagionerà un cambiamento di stato: il solido si fa in allora liquido, il liquido si trasforma in gas. In quest'ultimo caso, l'allontanamento delle molecole è diventato considerevole per rapporto alle dimensioni di quest'ultime. Ma, qualsiasi l'effetto fisico che si produce in quest'ordine di fenomeni, il calore scomparso come tale, ha effettuato un lavoro: il movimento vibratorio comunicato alle molecole sotto forma di calore soccombette nella lotta contro le forze molecolari, o, in altre parole, ha prodotto il lavoro rappresentato dalla dilatazione, dalla diminuzione della coesione e dal cambiamento di stato.

I fenomeni testè analizzati sono d'ordine fisico; viene la chimica: perchè, in terzo luogo, il calore, agendo sugli stessi atomi che compongono la molecola, ne amplifica le traiettorie, per modo che l'equilibrio che esisteva nel sistema, può rompersi, arrivando gli atomi di un dato sistema nella sfera d'azione degli atomi di un altro sistema. Da questa rottura, da questo conflitto, risultano nuovi sistemi di equilibrio, cioè nuove molecole. Là incominciano i fenomeni di dissociazione, di decomposizione e, inversamente, di combinazione, che sono del dominio della chimica: essi non sono, come si vede e come lo abbiamo già detto, che la continuazione dei fenomeni fisici, la stessa ipotesi, quella

di molecole formate di atomi, che si applica agli uni ed agli altri con pari semplicità.

È il calore che mette gli atomi in movimento: essi ne hanno assorbito separandosi gli uni dagli altri, avendo la rottura dell'equilibrio molecolare, che segna la fine dello stato di combinazione, richiesto il consumo di una certa quantità di calore. Il calore così assorbito ha restituito agli atomi l'energia ch'essi possedevano innanzi la combinazione e che rappresenta l'affinità. Essi lo perderanno di nuovo quando, arrivando nella sfera d'azione di altri atomi, fisseranno in qualche modo questi ultimi e saranno fissati da essi, così da formare nuovi sistemi di equilibrio, nuove molecole, dove d'ora innanzi vibreranno e si muoveranno di conserva. E questa azione è reciproca: la nuova combinazione non può formarsi che a condizione che i movimenti degli atomi che la costituiscono si adattino in qualche modo gli uni agli altri e si coordinano, perdendo qualche cosa in energia vibratoria ed in energia potenziale. Donde sviluppo di calore. Si vede ancora come quest'adattamento deve esigere certe condizioni di modalità. Movimenti di diversa specie non ponno coordinarsi istessamente, e l'armonia dei movimenti molecolari dev'essere influenzata dal modo dei movimenti atomici. Questa circostanza, in uno colle differenze inerenti alla natura stessa degli atomi, determina la varietà dei sistemi d'equilibrio, o, in altri termini, le diverse forme di combinazione. Là interviene una particolare proprietà degli atomi molto diversa dalla loro energia chimica. Per distinguerla dall'affinità, chiamammo atomicità questa proprietà degli atomi, e la supponiamo legata alla loro stessa natura ed ai loro modi di movimenti.

Ma che! questi diversi movimenti, che continuamente agitano le molecole e gli atomi, movimenti vibratori, movimenti di rotazione, ai quali si aggiungono dei movimenti di sdrucciolamento pei liquidi, di progressione rettilinea pei gas, tutti questi movimenti non sono essi pei sistemi molecolari, delle cause di instabilità? Ha luogo il contrario. Immobili, gli aggregati atomici sarebbero più instabili di quello che lo sono allo stato di movimento: l'esempio volgare del biciclo non dimostra egli l'influenza del moto sulla stabilità dell'equilibrio?

III.

Abbiamo precedentemente ricordate le differenze inerenti alla natura stessa degli atomi ed ai loro modi di movimenti, come determinanti la natura e la forma delle combinazioni chimiche. I movimenti molecolari furono in questi ultimi tempi l'oggetto di lavori importanti, principalmente sulla costituzione fisica dei gas e che per conseguenza ebbero delle inattese rivelazioni non solo sui movimenti e le velocità, ma ancora sulle reciproche distanze e le dimensioni assolute delle ultime particelle. Si è quella una illusione, una fantasia scientifica? No, si è un tentativo serio, uno sforzo potente che venne tentato da fisici e da geometri di prim'ordine e che ci sembrerebbe degno di menzione, quand'anco l'avvenire dovesse dimostrarne l'insufficienza. Ne diremo quindi alcune parole terminando questa esposizione, avvertendo il lettore che noi penetriamo in un mondo invisibile, che la diretta sperimentazione non può toccare, ma aggiungendo che le ipotesi che vi danno accesso possono essere verificate nelle loro conseguenze, ed acquistare perciò qualche grado di probabilità.

Daniele Bernouilli pel primo ha emessa l'idea che i gas sono formati di piccole particelle materiali, animate da moti rettilinei rapidissimi, e che la tensione dei fluidi elastici risulta dall'urto delle loro molecole contro le pareti dei vasi che li contengono. Si è quella l'origine della teoria cinematica dei gas, che venne ripresa da Herapath, Joule, Krönig ed il cui principale autore è Clausius. Clerk Maxwell vi arrecò sviluppi importantissimi.

La legge di Mariotte sembra una conseguenza naturale di questa ipotesi sulla costituzione dei gas. Che una massa gasosa, composta di un numero immenso, ma determinato, di particelle, sia contenuta in uno spazio chiuso, per esempio nel cilindro di una macchina pneumatica, la pressione esercitata sullo stantuffo sarà determinata dalle componenti normali degli urti delle molecole nell'unità di tempo; venga ridotto il volume di questo gas, il numero delle particelle aumenterà, non che la somma degli urti: la pressione subirà quindi un proporzionale aumento.

Rimanendo costante il volume, la pressione aumenterà similmente per un innalzamento di temperatura. In queste condizioni, il numero delle particelle è rimasto lo stesso; le loro masse si sono conservate costanti, ma le loro velocità aumentarono, come il numero degli urti, ed è precisamente la forza viva e l'energia totale dei movimenti molecolari che dà la misura della temperatura.

Da ciò che precede, si vede che esiste una relazione tra la pressione o la tensione di un gas e le velocità delle sue molecole, la loro massa individuale ed il loro numero nell'unità di volume. A questi due ultimi fattori, si può sostituire la nozione di densità, che è la massa dell'unità di volume. Si vede quindi che le velocità assolute delle molecole pos-

sono essere calcolate in funzione della pressione e della densità dei gas. E questi calcoli li ha fatti Clausius. Secondo questo illustre fisico, le molecole d'aria si muovono con una velocità media di 485 metri per secondo, e le molecole d'idrogeno con una velocità media di 1844 metri. Un proiettile che verrebbe lanciato verticalmente nell'aria con una velocità di 485 metri al secondo, s'innalzerebbe ad un'altezza di 12000 metri prima di ricadere.

Le molecole gasose che si muovono con una tale rapidità, ponno esse percorrere liberamente distanze cosi grandi? No; il loro numero è cosi immenso, che ad ogni istante esse giungono in conflitto, s'urtano e rimbalzano, per modo che, in una massa gasosa formata da molecole della stessa specie, queste muovonsi in tutte le direzioni, con velocità variabili e, fra due urti, in direzioni sensibilmente rettilinee. Cosa avviene quando un gas costituito nel modo anzidetto, è mescolato con un altro senza che vi sia azione chimica? Le molecole dei due fluidi si spandono nello spazio loro offerto; conservando entrambi le loro velocità, si urtano, in maniera che la somma degli urti rappresenta la pressione totale che la miscela esercita; con altre parole, le pressioni dei due gas si sommano; è la legge di Dalton, che essa stessa scaturisce, come una naturale conseguenza, dall'ipotesi di Daniele Bernouilli.

I gas da noi considerati sono dei gas perfetti. Le loro molecole libere da ogni coesione, non esercitano mutuamente nè attrazione, nè ripulsione, e, se esse entrano in conflitto, è il caso che ne determina l'incontro. Ma in realtà questi gas perfetti non esistono. Quando le molecole gasose si accostano a distanze piccolissime, la coesione incomincia ad esercitare una sensibile influenza, ma passaggera, perchè

essa decresce assai rapidamente colla distanza. Donde le perturbazioni della legge di Mariotte e le inesattezze della legge di Dalton. Di là ancora alcune leggere inflessioni nelle vie molecolari, quando le particelle sono sul punto di toccarsi.

Le precedenti considerazioni sono d'ordine fisico e si applicano alle molecole. Queste possono essere formate di più atomi, ritenuti dall'affinità nelle loro sfere di reciproche azioni; questi atomi hanno i loro particolari movimenti, la loro propria energia nel sistema di cui fanno parte, e sono con esso lui trascinati nelle vie molecolari.

Le medie [1] velocità molecolari differiscono per i diversi gas, alla stessa temperatura; parimenti lo sono le vie rettilinee percorse tra due urti successivi. Gli autori della teoria cinematica dei gas, Clausius e Clerk Maxwell hanno cercato di calcolare le lunghezze medie di queste vie e la frequenza degli urti nell'unità di tempo. E queste grandezze possono essere determinate in valore assoluto se si introduce nel calcolo alcuni fattori dati dall'esperienza. Uno dei fattori di cui si tratta è il coefficiente di sfregamento dei gas.

Una massa gasosa in movimento alla superficie di un corpo solido, tende a trasmettere, per una sorta di sfregamento, una porzione di questo movimento a questo corpo. V'ha quindi un rallentamento del movimento delle particelle gasose nello strato che è immediatamente in contatto col corpo solido; ed è ciò che si chiama lo sfregamento esterno. Ma lo strato in discorso, subisce alla sua volta

[1] Noi qui consideriamo le *velocità medie*, ed aggiungiamo che in una massa gasosa omogenea, cioè formata delle stesse molecole, queste non si muovono tutte colla medesima velocità; in realtà, se ne trovano di quelle dotate di velocità diversissime, com' è stato stabilito da Clerk Maxwell.

una specie di trascinamento da parte dello strato vicino, che si muove più rapidamente di esso e che gli trasmette una porzione del suo movimento di massa. V'ha quindi da una parte rallentamento, accelerazione dall'altra; ed è ciò che si chiama lo sfregamento interno. Ma questa trasmissione di movimento non può avere luogo senza perdita, convertendosi una porzione del movimento di massa in movimento calorifico. Qualunque sfregamento sviluppa calore. E il moto-calore ha questo di particolare, che le molecole si muovono in tutti i sensi, mentre esse sono trascinate nello stesso senso in una corrente gasosa. Lo sfregamento interno che esercitano gli uni sugli altri i differenti strati di un gas in movimento ha dunque per effetto uno sviluppo di calore, cioè un'accelerazione del movimento molecolare. Questa trasmissione di movimento non può effettuarsi che per l'urto delle molecole, e si vede che esiste una relazione tra lo sfregamento interno dei gas e il numero e l'energia degli urti nell'unità di tempo. Il numero degli urti esso stesso dipende dalla velocità e dalle distanze percorse dalle molecole tra due urti. In breve, il coefficiente di sfregamento dei gas, stato determinato sperimentalmente, puossi esprimere in funzione della densità del gas, della velocità molecolare e delle distanze percorse fra due urti, cioè delle vie molecolari. Si è potuto quindi calcolare quest'ultime. Senza volere qui citare i numeri ottenuti pei diversi gas, diremo soltanto che la distanza percorsa da una molecola d'aria tra due urti, alla temperatura di 0° e sotto la pressione normale, è stata valutata in media ed approssimativamente, essendo l'aria un miscuglio, a 95 milionesimi di millimetro, il che è una grandezza circa 25 volte più piccola della più piccola grandezza

visibile al microscopio. Il numero degli urti che subisce una tale molecola durante un secondo, sarebbe di 4700 milioni, supponendo ch'essa si muova con una media velocità di 447 metri.

I fisici sono andati più oltre. La cognizione delle velocità che animano le molecole e della frequenza dei loro urti, permise di trarre delle induzioni sulle loro distanze, sui loro diametri e sui loro volumi, perchè non è egli vero che le lunghezze delle vie molecolari dipendono dalla frequenza degli urti e che quest'ultima dev'essere influenzata dalla grossezza dei proiettili? Non porteremo qui delle cifre; ci accontenteremo d'indicare il progresso delle idee.

Altre considerazioni s'invocarono per la determinazione approssimativa dei diametri molecolari; dapprima, il rapporto che esiste tra la densità di un gas e quella del liquido che risulta dalla sua condensazione. Loschmidt, W. Thomson e Clerk Maxwell sono entrati in questa via. Ecco una parola di spiegazione a questo proposito.

Se si potesse supporre che le molecole gasose fossero portate a contatto dalla liquefazione, la relazione che esiste tra il volume reale che occupano le molecole materiali nell'unità di volume di un gas e questo volume, sarebbe data evidentemente dal rapporto tra le densità allo stato gasoso ed allo stato liquido. È questo rapporto che Loschmidt designa sotto il nome di coefficiente di condensazione: ora il diametro molecolare [1] può essere espresso

[1] Qui non si tratta precisamente del diametro della molecola materiale, ma del raggio di ciò che Clausius chiama la sfera molecolare. La sfera molecolare è la porzione dello spazio che appartiene alla molecola e nella quale nessun'altra molecola può penetrare.

Queste sfere di azioni molecolari occuperebbero, secondo Clausius,

in funzione di questo coefficiente e della lunghezza media delle vie molecolari, vale a dire in funzione di due quantità note. Egli è certo che i valori in quel modo calcolati devono riescire troppo forti e rappresentano piuttosto un limite superiore, perchè la supposizione che la liquefazione porti le molecole a contatto, è evidentemente inesatta. Ma si comprende che qui non si tratta che di valori approssimativi. Nullameno è cosa degna di rimarco che i risultati numerici così ottenuti furono confermati in una maniera soddisfacente col mezzo di un metodo molto diverso che venne adoperato recentemente da Van der Waals.

Questo fisico ha tentato di valutare le grandezze molecolari prendendo per punto di partenza le perturbazioni della legge di Mariotte. Abbiamo già detto che la coesione dei gas è una delle cause di queste perturbazioni: l'estensione materiale delle molecole ne è un'altra, poichè è evidente che lo spazio nel quale le molecole possono eseguire le loro evoluzioni non è, in realtà, quello che occupa lo stesso gas: esso differisce in quest'ultimo di tutta l'estensione dei volumi molecolari. Si comprende quindi che le esperienze di V. Regnault sulla compressibilità dei gas abbiano potuto fornire dei dati pel calcolo di una costante, rappresentante l'estensione materiale delle molecole, una delle cause delle perturbazioni della legge di Mariotte. La stessa costante venne valutata da Van der Waals dietro le variazioni del coefficiente di dilatazione, ed i valori ottenuti furono un

un volume otto volte più considerevole delle stesse molecole. Citiamo alcune cifre per fissare le idee. Clausius ammette che in un centimetro cubico di aria, le molecole materiali non occupano se non un terzo di millimetro cubico, vale a dire la 3000ª parte dello spazio totale, e che le sfere d'azioni molecolari ne occupano la 400ª parte circa.

po' più deboli in questo caso. E di quali valori qui si tratta? Si tratta di milionesimi o di frazioni di milionesimi di millimetro. Quest'ordine di grandezze esprimerebbe i diametri delle molecole ed anche le loro rispettive distanze. Osserviamo che questa scala non ha nulla di straordinario pei fisici. Le lunghezze d'onde luminose non sono esse espresse in centinaia di milionesimi di millimetro? Ed a questo proposito dobbiamo ricordare che Cauchy fece già notare che la distanza delle molecole in un mezzo rifrangente doveva essere in rapporto colle lunghezze d'onde. Egli dimostrò che la dispersione, cioè la decomposizione della luce bianca nei diversi colori dello spettro, non potrebbe aver luogo, se le particelle materiali del corpo rifrangente fossero separate da distanze infinitamente piccole per rapporto alle lunghezze d'onde. Queste distanze e queste lunghezze devono essere delle grandezze dello stesso ordine.

Ma torniamo ai gas. Le nozioni acquisite sui diametri delle molecole, permisero di calcolare approssimativamente le loro sezioni ed i loro volumi. Per l'aria, queste due grandezze non sono che piccole frazioni, la prima di un quadrato, la seconda di un cubo, il cui lato sarebbe la milionesima parte di un millimetro.

Si può fare un passo di più: essendo noti i volumi molecolari, si può calcolare il numero delle molecole nell'unità di volume dei gas ed anche le loro rispettive distanze ed i loro pesi assoluti. E qui noi arriviamo a dei risultati numerici che confondono l'immaginazione e di cui si prova qualche difficoltà a colpirne il reale significato. Un centimetro cubico di aria conterrebbe 21 trilioni di molecole, numero che rappresenta 21 volte un milione innalzato alla terza potenza. In conformità alla legge di Avogadro ed Ampère,

questo numero sarebbe lo stesso per gli altri gas. Supponete che un gas sia talmente rarefatto che la pressione sia ridotta alla millesima parte di un'atmosfera, il numero delle molecole ch'esso contiene sarà ancora prodigioso, poich'esso non sarebbe che la millesima parte del precedente. Soltanto, in quest'aria rarefatta, le vie molecolari si saranno notevolmente allungate ed il numero degli urti sarà diminuito in proporzione. È ciò che spiega la possibilità dei movimenti del radiometro.

I pesi atomici, di cui abbiamo lungamente ragionato in quest'opera, non esprimono che delle relazioni ponderali. Si potè esprimere questi pesi in valore assoluto, partendo dai dati acquisiti sulle dimensioni delle molecole e tenendo conto delle densità. E se noi diciamo che occorrono 10 trilioni di molecole d'aria e 144 trilioni di molecole d'idrogeno per fare un milligrammo di questi rispettivi gas, daremo noi un'idea chiara e sopratutto un'idea esatta dei valori di cui si tratta? Si può dubitarne. E tuttavia questi numeri furono emessi. Si inscrivono con riserva, a titolo di indicazione provvisoria sui limiti che può raggiungere la divisibilità della materia.

Del resto, questi risultati approssimativi sull'estensione delle particelle materiali e sulla densità di questa polvere molecolare che costituisce i' gas, sono confermati, fino ad un certo punto, da fatti ben noti. Una particella imponderabile di muschio, non basta forse a profumare l'aria di un appartamento? Kirchhoff e Bunsen non hanno essi dimostrato che la tremilionesima parte di un milligrammo di cloruro di sodio basta a colorare in giallo la fiamma di un becco a gas? E, in un ordine diverso di fenomeni, Hofmann non ha egli riconosciuto che la rosanilina comunica

una sensibile colorazione a 100 milioni di volte il suo peso d'alcool? Ricordiamo ancora che Faraday preparò delle lamine d'oro il cui spessore egli stima eguale alla centesima parte delle lunghezze d'onde. Supponendo che una tal lamina contenga un solo strato di molecole, lo spessore di una di queste non potrebbe sorpassare 5 milionesimi di millimetro, grandezza paragonabile alle sopra citate. A tutti sono note le bolle di sapone, ma difficilmente si fa un'idea dell'estrema sottigliezza delle loro pareti. Nelle sottili lamine acquee ottenute da Plateau, essa non raggiungerebbe, quasi, un milionesimo di millimetro. W. Thomson, che si è occupato di questo soggetto, ha dimostrato, col calcolo che non è possibile che una tale lamina contenga più di uno strato di molecole, il che darebbe pel diametro di queste molecole un valore inferiore a quello summenzionato, ma che è nello stesso ordine di grandezze. Finalmente un ultimo ed ingegnosissimo metodo per valutare il grado di divisibilità della materia, è stato immaginato da W. Thomson. Esso consiste nel misurare coll'elettrometro, che porta il suo nome illustre, l'attrazione voltaica che si esercita tra una lamina di zinco ed una lamina di rame sovrapposta. Questa attrazione è indipendente dallo spessore delle lamine e può essere valutata dal lavoro che effettuerebbe la lamina di zinco che si innalza verso la lamina di rame. Se si formasse una pila sovrapponendo un certo numero di lamine sottili di zinco e di rame, detto lavoro crescerebbe in ragione del numero delle lamine sovrapposte. Si può valutare questo lavoro meccanico in calore e calcolare lo spessore che bisognerebbe dare alle lamine perchè il lavoro effettuato da una pila di lamine di un centimetro di spessore rappresentasse precisamente la quantità di calore che svi-

luppano lo zinco ed il rame per formare una lega. In altri termini, si può calcolare la tenuità che bisognerebbe dare alle particelle di zinco e di rame perchè la loro reciproca azione sviluppasse soltanto la quantità di calore che realmente si osserva nella formazione della lega. Il risultato è questo: lo spessore di queste lamine non può essere ridotto al di là di un trentesimo di milionesimo di millimetro. Esso è approssimativo, perchè il calcolo comporta delle incertezze, ed in quel caso trattasi di un limite inferiore; ma si osserverà che noi siamo sempre nell'ordine delle grandezze dedotte dalla teoria cinetica dei gas.

IV.

Questa teoria e sopratutto la legge di Maxwell sulla distribuzione delle velocità nelle molecole gasose si fondano sulle leggi matematiche dell'urto dei corpi elastici. Le molecole sarebbero dunque dei proiettili dotati di elasticità? Sarebbe difficile l'ammettere ciò, se si vuole conservare il concetto, al quale s'era fermato Newton, di atomi duri, incapaci d'essere sformati. La difficoltà non è minore se noi adottiamo l'ipotesi di molecole formate di atomi incatenati dall'affinità: e sono precisamente queste molecole che noi abbiamo considerate nei gas, come si muovessero in tutti i sensi e si urtassero. Sono esse dotate di elasticità in ragione della loro sfera d'azione che si estende al di là dei loro limiti naturali, come pensa Clausius? Sono esse circondate da un inviluppo di etere come sostengono altri? Ma chi può affermare qualcosa in simile materia? E poi sussiste un'ultima difficoltà. Questo mondo invisibile nel quale si tentò di penetrare, con uno sforzo che onora

lo spirito umano, ha dimensioni finite. Non v'ha quantità assoluta, ed in queste inaudite piccolezze v'hanno delle grandezze relative. La chimica c'insegna che una molecola di mercurio pesa 100 volte più di una molecola d'idrogeno. È dunque una grossa molecola relativamente all'altra, e perchè sarebbe invisibile? Io nol comprendo e neppure lo pretendo; soltanto io ammetto che le forze fisiche e chimiche non possono dividerle di vantaggio, perchè altrimenti cesserebbe di essere mercurio. Ma bisogna pure ch'io dichiari che questa proposizione dell'indivisibilità degli atomi non s'impone al mio spirito, ed io sono obbligato di convenire esservi in ciò una difficoltà.

In questi ultimi tempi, sorse una teoria che sembra dare una dimostrazione matematica ed anche una rappresentazione sperimentale dell'indivisibilità, anzi, dell'individualità propria ed eterna degli atomi: sono gli atomi-vorticosi di W. Thomson.

Di questo moto vorticoso noi daremo un'idea rammentando ai chimici le corone che s'innalzano nell'aria calma quando una bolla d'idrogeno fosforato scoppia alla superficie dell'acqua, tutti poi conoscono, quei cerchi che alcuni fumatori sanno lanciare nell'aria. Si costrusse un apparecchio che permette di ottenerli a piacere. È una cassa di legno cui una parete è attraversata da un'apertura circolare e la parete opposta è formata da un panno fortemente teso. Nell'interno della cassa si producono dei fumi di cloridrato d'ammoniaca, e si espellono applicando un colpo secco contro la parete elastica. Vedesi allora un anello di fumo svilupparsi dall'apertura e propagarsi liberamente nell'ambiente. Tutto è movimento in questo anello, e, indipendentemente dal moto di traslazione, le particelle di fumo ruo-

tano sopra sè stesse ed eseguiscono dei movimenti di rotazione in ciascuna zona o sezione dell'anello. Questi movimenti hanno luogo dall'interno dell'anello verso l'esterno, nel senso del moto di traslazione, di modo che la massa intiera dell'aria o del fumo che forma l'anello gira senza posa intorno ad un asse circolare che in certo qual modo ne forma il nucleo. Questi movimenti di rotazione hanno ciò di rimarchevole, che tutte le particelle che sono situate sopra una delle linee curve che si possono tirare in ciascuna sezione dell'anello sono indissolubilmente legate nelle loro vie circolari e non possono mai abbandonarsi; in questo modo tutta la massa dell'anello-vortice sarà sempre formata dalle stesse particelle. Quest'ultimo è un teorema che è stato dimostrato da Helmholtz nel 1858. Questo illustre scienziato ha analizzato i movimenti vorticosi che esisterebbero in un liquido perfetto, libero da ogni sfregamento. Egli ha provato che in un tal mezzo gli anelli-vortici, limitati da un sistema di linee-vortici [1], sono formati da una quantità invariabile delle stesse molecole liquide, per modo che gli anelli potranno propagarsi ed anche cambiare di forma senza che giammai la connessione delle loro parti costituenti possa essere spezzata. Essi continueranno a turbinare, e nulla potrà separarli o tagliarli, nulla potrà distruggerli. Quelli che esistono nel liquido vi esisteranno eternamente, e nuovi vortici non potranno esservi eccitati se non da un atto creativo.

I vortici di fumo summenzionati darebbero di questi vortici liquidi una esatta immagine s'essi si formassero e si propagassero in un fluido perfetto. Ma cosi non è. Tali come

[1] Wirbelfäden und Wirbellinien.

si possono far nascere, essi possono servire alla dimostrazione di alcune proprietà della materia turbinante. Essi sono dotati di elasticità e possono cambiare di forma. Il cerchio è la loro posizione di equilibrio, e, quando essi sono sformati, oscillano intorno a questa posizione e finiscono per ripigliarla. Ma, si tenti di tagliarli, essi fuggiranno davanti alla lama, o si infletteranno intorno ad essa senza lasciarsi intaccare. Essi offrono quindi la materiale rappresentazione di qualche cosa che sarebbe indivisibile ed insecabile. E quando due anelli s' incontrano, essi si comportano come due corpi solidi elastici: dopo l' urto, essi vibrano energicamente. Un caso singolare è quello di due anelli che si muovono nella stessa direzione, per modo che i loro centri siano situati sulla stessa linea ed i loro piani siano perpendicolari a questa linea; allora l'anello che è in arretrato si contrae continuamente, mentre cresce la sua velocità. Quello che era in avanzamento si dilata in quella vece, diminuendo la sua velocità fino a che l' altro l' abbia sorpassato, ed allora ricomincia lo stesso giuoco, per modo che gli anelli si penetrano alternativamente. Ma, attraverso a tutti questi cambiamenti di forma e di velocità, ciascuno conserva la sua propria individualità, e quelle due masse circolari di fumo muovonsi nell'aria come qualche cosa di perfettamente distinto ed indipendente. Queste curiose esperienze sono state fatte in Inghilterra [1].

Dunque Helmholtz ha scoperto le proprietà fondamentali della materia turbinante, e W. Thomson ha detto: questo mezzo perfetto ed i vortici che lo percorrono rappresentano

[1] P. G. Tait. *Lectures on some recent advances in physical Science*, London, 1876.

l'universo. Un fluido riempie tutto lo spazio, e ciò che noi chiamiamo materia sono le porzioni di questo fluido animate da movimenti vorticosi. Sono esse legioni innumerevoli di piccolissime frazioni o porzioni, ma ognuna di queste porzioni è perfettamente limitata, distinta dalla massa intiera e distinta da tutte le altre, non per la sua propria sostanza, ma per la sua massa e pei suoi modi di movimenti, qualità ch'essa conserverà eternamente. Quelle porzioni sono gli atomi. Nel mezzo perfetto che tutti li contiene, nessuno di essi può cambiare o sparire, nessuno di essi può nascere spontaneamente. Dappertutto gli atomi della stessa specie sono istessamente costituiti e sono dotati delle stesse proprietà. Infatti, non sappiamo noi che gli atomi d'idrogeno vibrano esattamente secondo gli stessi periodi, sia che si riscaldano in un tubo di Geissler, sia che si osservano nel sole o nella più lontana nebulosa?

Tal'è, in poche parole, il concetto degli atomi-vortici. Esso spiega in modo soddisfacente alcune delle proprietà della materia, e di tutte le ipotesi sulla natura degli atomi è quella che sembra offrire maggiore verosimiglianza. Si vede altresì ch'essa permette di far rivivere e sotto una forma più accettabile di quella che aveva tentato Prout, l'antica ipotesi sull'unità della materia. È dessa un'idea assolutamente nuova? No: essa è rinnovata da Cartesio: tanto è vero che, quando si tratta dell'eterno e forse insolubile problema della costituzione della materia, lo spirito umano sembra aggirarsi in un circolo, perpetuandosi le stesse idee attraverso le età e presentandosi, sotto forme ringiovanite, alle elette intelligenze che cercarono di scandagliare questo problema. Ma non havvi qualche differenza nel modo di operare di questi spiriti superiori? Certamente; gli uni, forse

più potenti, ma più avventurosi, procedettero per intuizione; gli altri, meglio armati e più serî, per induzione ragionata. Là sta il progresso, là consiste la superiorità dei metodi moderni, e sarebbe ingiusto il pretendere che gli sforzi considerevoli di cui fummo testimoni commossi, non hanno spinto la mente umana più innanzi nell'arduo problema di cui si tratta come nol fecero un Lucrezio ed anche un Cartesio.

Una parola ancora ed abbiamo finito.

Da ciò che precede, si potè vedere che gli atomi sono porzioni limitate della materia in movimento, qualsiasi d'altronde l'idea che ci facciamo della loro natura e della loro forma. Siccome lo stesso calore è un modo di movimento, ne risulta che i fatti termo-chimici si adattano perfettamente all'ipotesi atomica; anzi da essa in qualche modo scaturiscono come una naturale conseguenza. Inutilmente quindi si tenterebbe di opporre all'ipotesi degli atomi, le considerazioni tratte dalla termo-chimica, come quella che fornisce una base più solida alla meccanica molecolare. Ben lontano dall'essere opposte, queste nozioni sono correlative. Le forze considerate nella meccanica, è ben necessario che emanino da qualcosa e che a qualche cosa si applichino. In chimica, noi supponiamo ch'esse hanno per punti di partenza e d'applicazione queste particelle impercettibili, ma limitate e definite, che rappresentano le proporzioni fisse secondo le quali i corpi si combinano. Queste particelle, noi le chiamiamo atomi, cercando di interpretare la nozione moderna e precisa delle proporzioni definite e multiple, in peso ed in volume, con un'antica ipotesi e che conserva ancora il carattere di una ipotesi, anche nella sua forma ringiovanita.

Ciò significa forse che questa ipotesi s'impone perchè essa spiega tante cose in chimica ed in fisica? Niente affatto. Nella sua forma attuale, essa è ben lontana dall'essere perfetta, e se essa interpreta a maraviglia alcuni fenomeni di peso e di misura, che per verità sono fondamentali in chimica, lascia nell'oscurità altri fenomeni. Le proprietà dei corpi semplici e composti sono probabilmente funzione della natura intima degli atomi, della loro forma, dei loro modi di movimento. Ma quelle cose sono incerte, sconosciute. Ecco perchè con delle nozioni imperfette sull'essenza stessa degli atomi, la teoria non prevede nè le forme delle combinazioni, nè le loro proprietà. Ciò spetta all'esperienza. Ora una teoria perfetta dovrebbe non solo guidare l'esperienza, ma prevenirla.

Ma, qualunque sia la sorte che avrà l'ipotesi in discorso, una cosa rimane acquisita definitivamente, ed è la notazione chiamata atomica, perchè un nome gli si deve pure applicare, ma che è indipendente, fino ad un certo punto, dall' ipotesi ch'essa richiama.

La notazione attuale si fonda sopra dei fatti. Essa riassume ed in qualche modo concilia le scoperte più importanti relative alle combinazioni chimiche, quelle di Richter, di Dalton e di Gay-Lussac. Essa riposa in particolare sopra una rigorosa applicazione della legge dei volumi da quest'ultimo scoperta ed interpretata da Avogadro ed Ampère. E quando la legge dei volumi ci fa difetto, in ragione della fissità degli elementi o delle loro combinazioni, noi invochiamo per la determinazione dei pesi atomici e per la costruzione delle formole, la legge dei calori specifici o la legge dell' isomorfismo.

La notazione che prende il suo nome dalla ipotesi ato-

mica, riposa dunque sulla base incrollabile dell'esperienza. Noi diremo altrettanto delle considerazioni sull'atomicità. Esse si basano sul fatto che le forme delle combinazioni sono diverse, come ce l'hanno insegnato, dapprima la scoperta delle proporzioni multiple di Dalton, secondariamente la scoperta di Gay-Lussac relativa ai rapporti secondo i quali i corpi gasosi si combinano in volumi, rapporti semplici, ma non identici pei diversi gas. Le considerazioni sulla valenza, ossia valore di combinazione degli elementi, sopravvivrebbero quindi all'ipotesi degli atomi, se quest'ultima venisse un giorno ad essere sostituita da un'ipotesi più generale. Ma questo giorno non è arrivato; invano si cercherebbe di screditare la prima fino a tanto che essa si mostrerà feconda. E la sua fecondità, la sua potenza si manifestano negli incessanti progressi della scienza. È dessa che vivifica le scoperte più recenti, come fu da' tempi di Dalton, suo immortale autore, l'istrumento più perfetto per i concetti elevati della teoria e la guida più sicura per le ricerche sperimentali.

APPENDICE

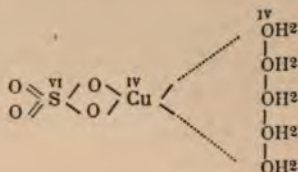
NOTA I.

SULL'ACQUA DI CRISTALLIZZAZIONE.

La fissazione dell'acqua di cristallizzazione è un fenomeno ad un tempo d'ordine chimico e d'ordine fisico; d'ordine chimico per la ragione che la forza chimica, l'affinità *elettiva* gode un ufficio in quel fenomeno, d'ordine fisico per la ragione che la forma esterna o il cambiamento di stato non vi sono stranieri. La loro idratazione ed il loro grado di idratazione è determinato dalla natura della base piuttosto che dalla natura dell'acido, perchè noi sappiamo che tutti i solfati, per es., non cristallizzano colla stessa quantità d'acqua, e che due solfati vicinissimi, quello di potassio e quello di sodio, per es., possono essere uno anidro, idrato l'altro. Se dunque, è la natura della base che determina il grado di idratazione, almeno in alcuni sali, sembra parimenti che sia essa, cioè il metallo che attrae le molecole d'acqua. Questa attrazione può essere dovuta allo sviluppo di atomicità supplementari, nel metallo del sale e nell'ossigeno dell'acqua. Qui siamo su di un terreno seminato d'ipotesi. Io sarò quindi breve e darò un solo esempio.

Il solfato ramico cristallizza con 5 molecole di acqua. Il rame diventando tetravalente può attrarli a condizione che l'ossigeno stesso dell'acqua diventi tetravalente, e si comprende che le 5 molecole di acqua possono saldarsi in modo da lasciare all'estremità della catena

due atomicità libere per mezzo delle quali il sistema si collega al rame. La formola seguente esprime questo pensiero:

$$\begin{matrix} & & \overset{IV}{OH^2} \\ & & | \\ & & OH^2 \\ {O \atop O}\!\!\gg \overset{VI}{S} \!\!<\!{O \atop O}\!\!> \overset{IV}{Cu} < & & | \\ & & OH^2 \\ & & | \\ & & OH^2 \\ & & | \\ & & OH^2 \end{matrix}$$

Le molecole d'acqua erano libere; ora sono riunite fra loro e col solfato di rame: esse hanno perduto qualche cosa e cambiarono di stato col farsi solide, e questa doppia condizione ha provocato uno sviluppo di calore. E si badi bene che questa catena di molecole di acqua può essere aumentata, per dir così, a piacere. Nel solfato ferroso, a cagion d'esempio, essa è cresciuta di due anelli. Infine le molecole, segnatamente quand'esse sono assai numerose, possono fissarsi sopra parecchi elementi poliatomici in uno stesso composto. Tornerebbe facile lo sviluppare ciò, ma io qui mi fermo, bastandomi di avere enunciata l'idea e di avere posto una pietra.

NOTA II.

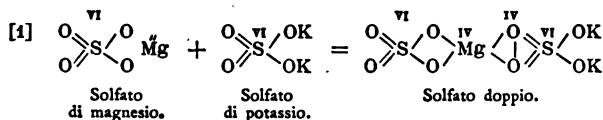
SULLA COSTITUZIONE DEI SALI DOPPJ.

Prendiamo come esempio i solfati doppi della série magnesiaca. Per spiegare l'attrazione che esercita il solfato di magnesio sul solfato di potassio, possiamo fare diverse ipotesi. Il magnesio diventa tetravalente e scambia 2 valenze sia con due atomi di ossigeno, sia coll'atomo di solfo esatomico della molecola di solfato di potassio.

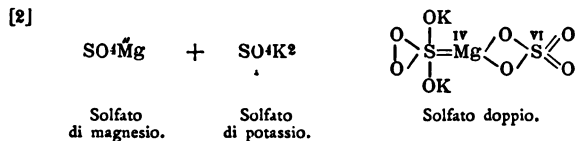
Le due molecole si saldano per mezzo dello solfo dell'una coll'ossigeno dell'altra, o, ciò che sembra meno probabile, per lo solfo dell'una collo solfo dell'altra, o per l'ossigeno dell'una coll'ossigeno dell'altra, divenendo alcuni atomi di ossigeno tetravalenti. Torna inutile estendersi a lungo sopra quest'argomento con delle formole che sono d'altra parte facili a costruirsi. Io presento qui due di queste ormole ed aggiungo soltanto che tali combinazioni tra molecole ricche

in ossigeno, mi sembrano piuttosto provocate dal legame, vale a dire dall' affinità di atomi eterogenei, che non dal legame di atomi della stessa natura, come lo solfo collo solfo, l'ossigeno coll'ossigeno.

[1] $$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}\overset{VI}{S}{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\overset{''}{Mg} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}\overset{VI}{S}{<}\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}\overset{VI}{S}{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}\overset{IV}{Mg}{<}\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}{>}\overset{VI}{S}{<}\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

Solfato di magnesio. — Solfato di potassio. — Solfato doppio.

Qui due atomi d'ossigeno del solfato di potassio sono diventati tetravalenti, nello stesso tempo che il magnesio della molecola di solfato di magnesio.

[2] $$SO^4\overset{''}{Mg} + SO^4K^2 \qquad \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}{>}\overset{OK}{\underset{OK}{S}}{=}\overset{IV}{Mg}{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}{>}\overset{VI}{S}{<}\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$$

Solfato di magnesio. — Solfato di potassio. — Solfato doppio.

Qui il magnesio, fattosi tetravalente, si mette in rapporto collo solfo esatomico della molecola del solfato di potassio.

Io non insisto, perchè tutto ciò è affatto ipotetico.

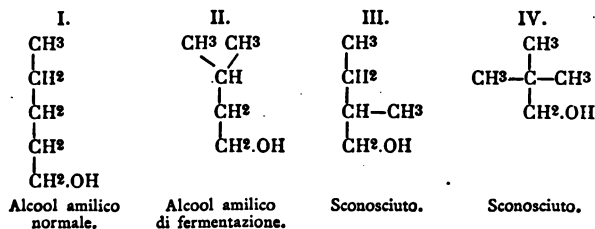
NOTA III.

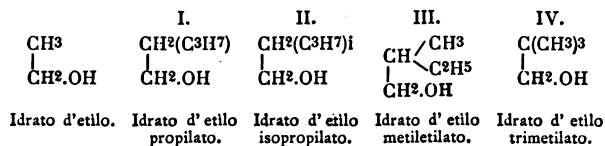
SULL'ISOMERIA DEGLI ALCOOL AMILICI.

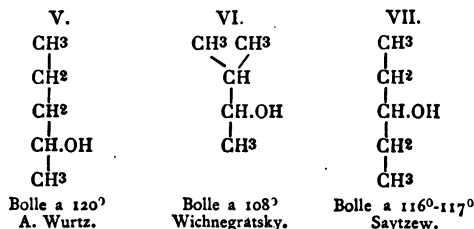
Per dare un'idea della facilità colla quale la teoria dell'atomicità interpreta e prevede i casi d'isomeria, aggiungeremo qui alcuni particolari sull'isomeria degli alcool amilici. Non abbiamo voluto presentarla nel testo, per non complicare la nostra esposizione.

Si conoscono degli alcool amilici primari, secondari, terziari (pagina 275). L'alcool amilico normale, scoperto da Lieben, e l'alcool amilico di fermentazione sono entrambi primari. L'alcool di fermentazione esercita il potere rotatorio a sinistra. Le Bel ha scoperto recentemente l'alcool amilico destrogiro. Pasteur aveva fatto conoscere la varietà inattiva, miscuglio degli alcool destrogiro e levogiro

Le formole seguenti esprimono la costituzione di questi alcool.

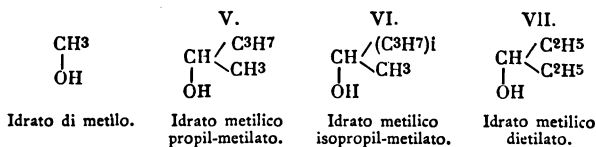
I.	II.	III.	IV.
CH^3	CH^3 CH^3	CH^3	CH^3
CH^2	$\diagdown\diagup$ CH	CH^2	CH^3-C-CH^3
CH^2	CH^2	$CH-CH^3$	$CH^2.OH$
CH^2	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	
$CH^2.OH$			
Alcool amilico normale.	Alcool amilico di fermentazione.	Sconosciuto.	Sconosciuto.

Rapportando la costituzione di questi alcool a quella dell' alcool ordinario, si possono considerare i due primi come un idrato d' etilo nel quale un atomo d'idrogeno del gruppo CH^3 sarebbe rimpiazzato dal propilo o dall'isopropilo, il terzo come dell' idrato di etilo nel quale un atomo sarebbe rimpiazzato dall'etilo ed un altro dal metilo, finalmente, il quarto come dell' idrato di etilo nel quale tre atomi d' idrogeno sarebbero rimpiazzati da tre gruppi metilici; quest'ultimo alcool corrispondendo all'acido trimetilacetico di Boutlerow. Questo modo di vedere trova la sua espressione nelle formole seguenti:

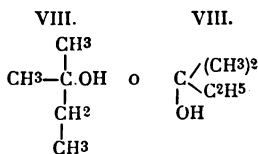
	I.	II.	III.	IV.
CH^3	$CH^2(C^3H^7)$	$CH^2(C^3H^7)i$	$CH\langle{}^{CH^3}_{C^2H^5}$	$C(CH^3)^3$
$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$	$CH^2.OH$
Idrato d'etilo.	Idrato d' etilo propilato.	Idrato d' etilo isopropilato.	Idrato d' etilo metiletilato.	Idrato d' etilo trimetilato.

Gli alcool amilici secondari sono in numero di tre, cioè:

V.	VI.	VII.
CH^3	CH^3 CH^3	CH^3
CH^2	$\diagdown\diagup$ CH	CH^2
CH^2	$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	CH^3	CH^2
CH^3		CH^3
Bolle a 120° A. Wurtz.	Bolle a 108° Wichnegratsky.	Bolle a 116°-117° Saytzew.

Questi alcool amilici secondari possono considerarsi come derivati

dell'alcool metilico nel quale due atomi d'idrogeno sarebbero sostituiti sia dal propilo e dal metilo, sia dall'isopropilo e dal metilo, sia da due gruppi etilici.

In questo modo si hanno le formole semplificate:

	V.	VI.	VII.
$\begin{array}{l} CH^3 \\ \vert \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{l} CH\begin{array}{l} \diagup C^3H^7 \\ \diagdown CH^3 \end{array} \\ \vert \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{l} CH\begin{array}{l} \diagup (C^3H^7)i \\ \diagdown CH^3 \end{array} \\ \vert \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{l} CH\begin{array}{l} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown C^2H^5 \end{array} \\ \vert \\ OH \end{array}$
Idrato di metilo.	Idrato metilico propil-metilato.	Idrato metilico isopropil-metilato.	Idrato metilico dietilato.

Infine si conosce un alcool amilico terziario, ed è il corpo che io ho descritto sotto il nome di idrato di amileno. Esso contiene due gruppi metilici ed un gruppo etilico.

VIII.		VIII.
$\begin{array}{c} CH^3 \\ \vert \\ CH^3\text{—}C.OH \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CH^3 \end{array}$	o	$\begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup (CH^3)^2 \\ \diagdown C^2H^5 \end{array} \\ \vert \\ OH \end{array}$

Alcool amilico terziario.

Abbiamo dato tutte queste formole per mostrare con quale facilita la teoria dell'atomicità prevede, limita ed interpreta i casi d'isomeria più complessi. I principî qui sviluppati si applicherebbero a mille altri esempî.

NOTA IV.

MODO D'AGIRE DEL CALORE SUI GAS.

Nel testo abbiamo indicato il modo d' agire del calore sulle molecole di un corpo solido. Ci sembra utile di completare qui quelle indicazioni analizzando il caso di un corpo gasoso. Il calore assorbito dai gas produce parecchi effetti e varia, com' è noto, secondo che si riscalda il gas sotto pressione costante o sotto volume costante. Nel primo caso serve:

1.° A compiere il lavoro esterno corrispondente alla dilatazione ed alla pressione sopportata dal gas;

2.° Ad aumentare l'energia del moto molecolare progressivo rettilineo;

3.° Ad accrescere l'energia del moto atomico ed a produrre nell'interno della molecola un certo lavoro, quando questa molecola è costituita da più atomi.

Nel secondo caso, quando si scalda un gas sotto volume costante, il primo effetto è soppresso. Il secondo ed il terzo si manifestano, ma nulla prova che il lavoro interno sia lo stesso sotto pressione costante e sotto volume costante. Questo lavoro è soppresso nel caso di gas monoatomici, come il vapore di mercurio (pagina 111). Esso deve crescere col numero degli atomi nella molecola.

L'energia totale di una molecola gasosa si compone dell'energia del moto molecolare progressivo e dell'energia atomica (cinetica e potenziale). Clausius ammette che esista una relazione tra l'energia totale H e l'energia del moto progressivo K, ed esprime questa relazione coll'equazione seguente:

$$\frac{H}{K} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{k-1},$$

k essendo il rapporto dei calori specifici $\frac{C}{c}$ (pagina 112). Nel caso del vapore di mercurio, $H = K$, $k = 1{,}666$. Nel caso di gas poliatomici, k, prende dei valori più piccoli che sono compresi per H^2, O^2, Az^2 fra 1,305 e 1,113. Questi valori si fanno tanto più piccoli, quanto più grande è il numero degli atomi di cui si compone la molecola gasosa.

Lo 0 assoluto corrisponderebbe alla cessazione dei moti molecolari ed atomici. Le temperature di un gas crescono proporzionalmente all'energia cinetica delle sue molecole, od ancora, rimanendo costanti le masse, ai quadrati delle velocità molecolari. Il calore contenuto in una massa gasosa è rappresentato dalla somma delle energie cinetiche delle sue molecole.

FINE.

I PER

Meyer

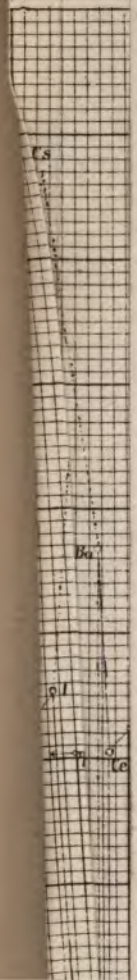
30

Cs

Ba

I

Te

Ce

ERRORI	CORREZIONI
Pag. 66, linea 11: *Numero di atomi nell'unità di volume.*	**Dalla 4ª colonna va traspor tato alla 3ª, in seguito a *Quozienti*, ecc.**